

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-227763

(43)Date of publication of application : 17.08.1992

(51)Int.Cl. C08L101/02  
C08F299/02  
C08G 18/62  
C08G 59/20  
C08G 59/40  
C08G 59/68  
C08G 63/00  
C08L 67/06  
C09D167/06  
C09D187/00  
C09J167/06  
C09J187/00

(21)Application number : 03-100534

(71)Applicant : NIPPON OIL & FATS CO LTD

(22)Date of filing : 05.04.1991

(72)Inventor : ISHIDOYA MASAHIRO  
SHIBAFUJI KISHIO  
KAWAMOTO KEIJI  
SHIBAMOTO KENJI  
NAKANE YOSHINORI

(30)Priority

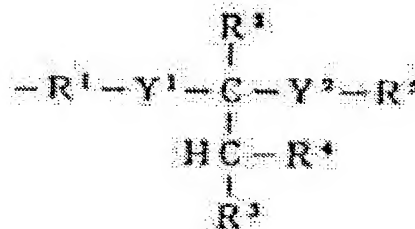
Priority number : 02103888	Priority date : 19.04.1990	Priority country : JP
02259696	28.09.1990	JP
02292659	30.10.1990	JP

(54) THERMOSETTING COMPOSITION, LATENT HYDROXYL COMPOUND OR LATENT THIOL COMPOUND AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a one pack type composition comprising a compound having plural specific functional groups, a compound thermally reactive with the compound, and a thermally latent acid catalyst as essential components, and giving cured products having excellent chemical and physical properties and weather resistance.

**CONSTITUTION:** The objective composition essentially comprises (A) a compound having plural functional groups of the formula (R1 is 1-18C divalent organic group; R2-R4 are H, 1-18C organic groups; R5 is 1-18C organic group; Y1, Y2 are O, S), (B) a compound having plural reactive functional groups such as epoxy group, carboxyl group, silanol group, isocyanate group or vinyl ether group which can thermally form chemical bonds to the functional groups of the component A, and (C) a thermally latent acid catalyst exhibiting a catalytic activity when the composition is thermally cured, such as a neutral salt of a protonic acid or Lewis acid with a Lewis base or a mixture of a Lewis acid with a trialkylphosphate.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-227763

(43) 公開日 平成4年(1992) 8月17日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 101/02	K A J	7167-4 J		
C 0 8 F 299/02	M R R	7442-4 J		
C 0 8 G 18/62	N E N	7602-4 J		
59/20	N H W	8416-4 J		
59/40	N J M	8416-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数14(全 36 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-100534

(22) 出願日 平成3年(1991) 4月5日

(31) 優先権主張番号 特願平2-103888

(32) 優先日 平2(1990) 4月19日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平2-259696

(32) 優先日 平2(1990) 9月28日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平2-292659

(32) 優先日 平2(1990) 10月30日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004341  
日本油脂株式会社  
東京都千代田区有楽町1丁目10番1号

(72) 発明者 石戸谷 昌洋  
神奈川県鎌倉市梶原2丁目26-6-305

(72) 発明者 柴藤 岸夫  
神奈川県横浜市金沢区片吹6-2

(72) 発明者 河本 恵司  
東京都品川区西大井4-13-13

(72) 発明者 芝本 健二  
神奈川県横浜市戸塚区下倉田町473

(72) 発明者 中根 喜則  
神奈川県横浜市戸塚区下倉田町473

(74) 代理人 弁理士 内山 充

(54) 【発明の名称】 熱硬化性組成物、潜在化ヒドロキシル化合物又は潜在化チオール化合物及びその製造方法

## (57) 【要約】

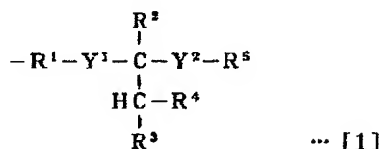
【構成】 (A) 1分子中に、ビニル (チオ) エーテル化合物又はビニル型二重結合をもつS又はOをヘテロ原子とする複素環式化合物でブロックされたOH基又はSH基2個以上を有する化合物と (B) 1分子中に (A) のブロック化OH基又はSH基と加熱により化学結合を形成しうる官能基2個以上を有する化合物とから構成されるか、(D) 1分子中に (A) のブロック化OH基又はSH基と (B) の官能基とをそれぞれ1個以上有する化合物とから構成され、かつ場合により (C) 熱潜在性酸触媒を含有して成る熱硬化性組成物。

【効果】 化学性能、物理性能、耐候性に優れる硬化物を与えるとともに、貯蔵安定性にも優れた一液型組成物として用いることができる。

I

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 1分子中に、一般式  
【化1】



(式中のR<sup>1</sup>は炭素数1～18の二価の有機基、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>はそれぞれ水素原子又は炭素数1～18の有機基、R<sup>5</sup>は炭素数1～18の有機基であって、R<sup>3</sup>とR<sup>5</sup>若しくはR<sup>4</sup>とR<sup>5</sup>はたがいに結合してY<sup>2</sup>をヘテロ原子とする複素環を形成していてもよく、Y<sup>1</sup>及びY<sup>2</sup>はそれぞれ酸素原子又はイオウ原子である)で表される官能基2個以上を有する化合物、(B) 1分子中に、前記官能基と加熱により化学結合を形成しうる反応性官能基2個以上を有する化合物、及び(C) 加熱硬化時に活性を示す熱潜在性酸触媒を必須成分として含有して成る熱硬化性組成物。

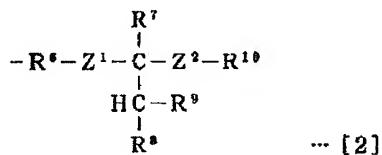
【請求項2】 (B) 成分の反応性官能基がエポキシ基、カルボキシ基、酸無水基、シラノール基、アルコキシシラン基、イソシアネート基、ブロック化イソシアネート基、シクロカーボネート基、ビニルエーテル基、ビニルチオエーテル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、アミノメチロール基、アルキル化アミノメチロール基、アセタール基及びケタール基の中から選ばれた少なくとも1種である請求項1記載の熱硬化性組成物。

【請求項3】 (C) 成分の熱潜在性酸触媒がプロトン酸又はルイス酸をルイス塩基で中和した化合物、ルイス酸とトリアルキルホスフェートの混合物、スルホン酸エステル類、リン酸エステル類及びオニウム化合物の中から選ばれた少なくとも1種である請求項1又は2記載の熱硬化性組成物。

【請求項4】 (A) 成分及び/又は(B)成分がα, β-不飽和化合物の重合体である請求項1、2又は3記載の熱硬化性組成物。

【請求項5】 (A) 成分及び/又は(B)成分がポリエステル樹脂である請求項1、2又は3記載の熱硬化性組成物。

【請求項6】 (D) 1分子中に、(イ) 一般式  
【化2】

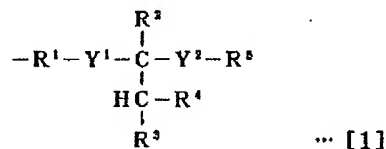


(式中のR<sup>6</sup>は炭素数1～18の二価の有機基、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>はそれぞれ水素原子又は炭素数1～18の有機

2

基、R<sup>10</sup>は炭素数1～18の有機基であって、R<sup>8</sup>とR<sup>10</sup>若しくはR<sup>9</sup>とR<sup>10</sup>はたがいに結合してZ<sup>2</sup>をヘテロ原子とする複素環を形成していてもよく、Z<sup>1</sup>及びZ<sup>2</sup>はそれぞれ酸素原子又はイオウ原子である)で表される官能基1個以上と、(ロ) 該官能基と加熱により化学結合を形成しうる反応性官能基1個以上とを有する自己架橋型化合物、及び(C) 加熱硬化時に活性を示す熱潜在性酸触媒を必須成分とし、さらに場合により(A) 1分子中に、一般式

【化3】



(式中のR<sup>1</sup>は炭素数1～18の二価の有機基、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>はそれぞれ水素原子又は炭素数1～18の有機基、R<sup>5</sup>は炭素数1～18の有機基であって、R<sup>3</sup>とR<sup>5</sup>若しくはR<sup>4</sup>とR<sup>5</sup>はたがいに結合してY<sup>2</sup>をヘテロ原子とする複素環を形成していてもよく、Y<sup>1</sup>及びY<sup>2</sup>はそれぞれ酸素原子又はイオウ原子である)で表される官能基2個以上を有する化合物、及び/又は(B) 1分子中に、前記一般式【2】で表される官能基又は前記一般式【1】で表される官能基あるいはその両方と加熱により化学結合を形成しうる反応性官能基2個以上を有する化合物を含有して成る熱硬化性組成物。

【請求項7】 (D) 成分及び場合により用いられる(B)成分の反応性官能基がエポキシ基、カルボキシ基、酸無水基、シラノール基、アルコキシシラン基、イソシアネート基、ブロック化イソシアネート基、シクロカーボネート基、ビニルエーテル基、ビニルチオエーテル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、アミノメチロール基、アルキル化アミノメチロール基、アセタール基及びケタール基の中から選ばれた少なくとも1種である請求項6記載の熱硬化性組成物。

【請求項8】 (C) 成分の熱潜在性酸触媒がプロトン酸又はルイス酸をルイス塩基で中和した化合物、ルイス酸とトリアルキルホスフェートの混合物、スルホン酸エステル類、リン酸エステル類及びオニウム化合物の中から選ばれた少なくとも1種である請求項6又は7記載の熱硬化性組成物。

【請求項9】 (D) 成分及び場合により用いられる(A)成分及び/又は(B)成分の中から選ばれた少なくとも1種がα, β-不飽和化合物の重合体である請求項6、7又は8記載の熱硬化性組成物。

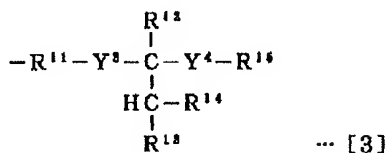
【請求項10】 (D) 成分及び場合により用いられる(A)成分及び/又は(B)成分の中から選ばれた少なくとも1種がポリエステル樹脂である請求項6、7又は8記載の熱硬化性組成物。

【請求項11】 1分子当たりヒドロキシ基又はチオ-

3

ル基2個以上を有し、かつヒドロキシル当量又はチオール当量1000g/mol以下及び数平均分子量4000以下のポリオール化合物又はポリチオール化合物において、該ヒドロキシル基又はチオール基をビニルエーテル化合物により、一般式

【化4】



(式中のR<sup>11</sup>は炭素数1~18の二価の有機基、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>及びR<sup>14</sup>はそれぞれ水素原子又は炭素数1~18の有機基、R<sup>15</sup>は炭素数1~18の有機基であって、R<sup>13</sup>とR<sup>15</sup>若しくはR<sup>14</sup>とR<sup>15</sup>はたがいに結合してY<sup>4</sup>をヘテロ原子とする複素環を形成していてもよく、Y<sup>3</sup>及びY<sup>4</sup>はそれぞれ酸素原子又はイオウ原子である)で表されるブロック化ヒドロキシル基又はブロック化チオール基に変性させて成る潜在化ヒドロキシル化合物又は潜在化チオール化合物。

【請求項12】ポリオール化合物又はポリチオール化合物がポリエステル樹脂である請求項1記載の潜在化ヒドロキシル化合物又は潜在化チオール化合物。

【請求項13】ポリオール化合物又はポリチオール化合物がアクリル樹脂である請求項1記載の潜在化ヒドロキシル化合物又は潜在化チオール化合物。

【請求項14】酸触媒の存在下、1分子当たりヒドロキシル基又はチオール基2個以上を有し、かつヒドロキシル当量又はチオール当量1000g/mol以下及び数平均分子量4000以下のポリオール化合物又はポリチオール化合物をビニルエーテル化合物と反応させることを特徴とする請求項11、12又は13記載の潜在化ヒドロキシル化合物又は潜在化チオール化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規な熱硬化性組成物、潜在化ヒドロキシル化合物又は潜在化チオール化合物及びその製造方法に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、良好な化学性能、物理性能及び耐候性を有するとともに、特に貯蔵安定性に優れ、例えば塗料、インク、接着剤、成形品などに好適な熱硬化性組成物、並びにこれを与える潜在化ヒドロキシル化合物又は潜在化チオール化合物、及びこのものを効率よく製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、ヒドロキシル基又はチオール基を有する化合物と、これらの基と加熱により化学結合を形成しうる反応性官能基、例えばエポキシ基、カルボキシル基、酸無水基、シラノール基、アルコキシシラン基、

4

イソシアネート基、ブロック化イソシアネート基、シクロカーボネート基、ビニルエーテル基、ビニルチオエーテル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、アミノメチロール基、アルキル化アミノメチロール基、アセタール基、ケタール基などを有する化合物との組合せから成る熱硬化性組成物は公知である。これら熱硬化性組成物は、得られる硬化物の化学性能、物理性能、さらには耐候性などが優れていることから、例えば塗料、インク、接着剤、あるいはプラスチック成形品などの分野において広く利用されている。しかしながら、ヒドロキシル基やチオール基と前記反応性官能基とは反応性が高いため、ヒドロキシル基やチオール基含有化合物と該反応性官能基を含有する化合物とが共存する組成物においては、貯蔵中にゲル化を起し、可使時間が短くなるなどの問題が生じる。したがって、現実にはそれぞれの官能基を含む化合物を別々の容器に貯蔵し、使用する直前に混合して用いる、いわゆる二液型の硬化性組成物として用いられてきた。また、ヒドロキシル基をアセタール化した化合物が米国特許公報第3,530,167号に記載されているが、アセタール基そのものを反応点として利用しているものであり、熱潜在性酸触媒の利用に関しては何等触れられていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、比較的低い温度において、化学性能、物理性能、さらには耐候性に優れる硬化物を与え、かつ良好な貯蔵安定性を有し、一液型として利用可能な熱硬化性組成物及びこれを提供するのにより有用な潜在化ヒドロキシル化合物又は潜在化チオール化合物を得ることを目的としてなされたものである。

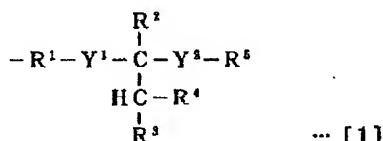
【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の好ましい性質を有する熱硬化性組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、(A)特殊なビニルエーテル基、ビニルチオエーテル基、あるいは酸素原子又はイオウ原子をヘテロ原子とするビニル型二重結合をもつ複素環式基でブロック化されたヒドロキシル基及び/又はチオール基2個以上を1分子中に有する化合物、及び(B)該ブロック化されたヒドロキシル基やチオール基と加熱により化学結合を形成しうる反応性官能基2個以上を有する化合物、及び(C)加熱硬化時に活性を示す熱潜在性酸触媒を必須成分として含有して成る組成物、あるいは(D)1分子中に前記ブロック化されたヒドロキシル基及び/又はチオール基1個以上と、このブロック化されたヒドロキシル基やチオール基と加熱により化学結合を形成しうる反応性官能基1個以上とを有する自己架橋型化合物及び前記(C)成分を必須成分とし、さらに場合により前記(A)成分及び/又は(B)成分を含有して成る組成物によりその目的を達成しうることを見出すとともに、さらに前記の好ましい性質を有する熱硬化性

組成物を与える潜在化ヒドロキシル化合物又は潜在化チオール化合物を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の低分子量ポリオール化合物又はポリチオール化合物をビニルエーテル化合物と反応させて、該化合物におけるヒドロキシル基又はチオール基をブロック化させることにより、その目的を達成しうることを見出し、これらの知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、(A) 1分子中に、一般式

【0005】

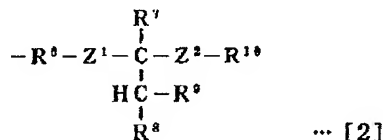
【化5】



【0006】(式中のR<sup>1</sup>は炭素数1~18の二価の有機基、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>はそれぞれ水素原子又は炭素数1~18の有機基、R<sup>5</sup>は炭素数1~18の有機基であって、R<sup>3</sup>とR<sup>5</sup>若しくはR<sup>4</sup>とR<sup>5</sup>はたがいに結合してY<sup>2</sup>をヘテロ原子とする複素環を形成していてもよく、Y<sup>1</sup>及びY<sup>2</sup>はそれぞれ酸素原子又はイオウ原子である)で表される官能基2個以上を有する化合物、(B) 1分子中に、前記官能基と加熱により化学結合を形成しうる反応性官能基2個以上を有する化合物、及び(C) 加熱硬化時に活性を示す熱潜在性酸触媒を必須成分として含有して成る熱硬化性組成物、(D) 1分子中に、(イ) 一般式

【0007】

【化6】

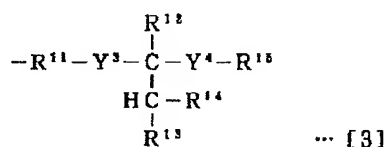


【0008】(式中のR<sup>6</sup>は炭素数1~18の二価の有機基、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>はそれぞれ水素原子又は炭素数1~18の有機基、R<sup>10</sup>は炭素数1~18の有機基であって、R<sup>8</sup>とR<sup>10</sup>若しくはR<sup>9</sup>とR<sup>10</sup>はたがいに結合してZ<sup>2</sup>をヘテロ原子とする複素環を形成していてもよく、Z<sup>1</sup>及びZ<sup>2</sup>はそれぞれ酸素原子又はイオウ原子である)で表される官能基1個以上と、(ロ) 該官能基と加熱により化学結合を形成しうる反応性官能基1個以上とを有する自己架橋型化合物、及び前記(C) 成分を必須成分とし、さらに場合により前記(A) 成分及び/又は(B) 1分子中に、前記一般式【2】で表される官能基又は前記一般式【1】で表される官能基あるいはその両方と加熱により化学結合を形成しうる反応性官能基2個以上を有する化合物を含有して成る熱硬化性組成物、及び1分子当たりヒドロキシル基又はチオール基2個以上を有し、かつヒドロキシル当量又はチオール当量100 50

0 g/mol以下及び数平均分子量4000以下のポリオール化合物又はポリチオール化合物において、該ヒドロキシル基又はチオール基をビニルエーテル化合物により、一般式

【0009】

【化7】



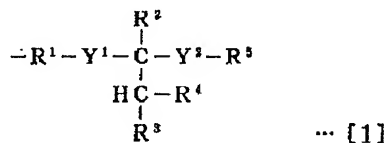
【0010】(式中のR<sup>11</sup>は炭素数1~18の二価の有機基、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>及びR<sup>14</sup>はそれぞれ水素原子又は炭素数1~18の有機基、R<sup>15</sup>は炭素数1~18の有機基であって、R<sup>13</sup>とR<sup>15</sup>若しくはR<sup>14</sup>とR<sup>15</sup>はたがいに結合してY<sup>4</sup>をヘテロ原子とする複素環を形成していてもよく、Y<sup>3</sup>及びY<sup>4</sup>はそれぞれ酸素原子又はイオウ原子である)で表されるブロック化ヒドロキシル基又はブロック化チオール基に変性させて成る潜在化ヒドロキシル化合物又は潜在化チオール化合物を提供するものである。本発明に従えば、前記潜在化ヒドロキシル化合物又は潜在化チオール化合物は、酸触媒の存在下、1分子当たりヒドロキシル基又はチオール基2個以上を有し、かつヒドロキシル当量又はチオール当量1000 g/mol以下及び数平均分子量4000以下のポリオール化合物又はポリチオール化合物をビニルエーテル化合物と反応させることにより、製造することができる。

【0011】以下、本発明を詳細に説明する。本発明組成物において、(A) 成分として用いられる化合物は、

30 一般式

【0012】

【化8】



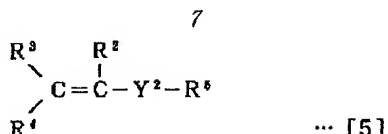
【0013】(式中のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、Y<sup>1</sup>及びY<sup>2</sup>は前記と同じ意味をもつ)で表される官能基2個以上、好ましくは2~50個、より好ましくは2~20個を1分子中に有する化合物であって、前記一般式【1】で表される官能基は、一般式

-R<sup>1</sup>-Y<sup>1</sup>H ... [4]

(式中のR<sup>1</sup>及びY<sup>1</sup>は前記と同じ意味をもつ)で表される有機残基におけるヒドロキシル基又はチオール基と、一般式

【0014】

【化9】



【0015】(式中の $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 及び $\text{Y}^2$ は前記と同じ意味をもつ)で表されるビニルエーテル化合物、ビニルチオエーテル化合物、あるいは酸素原子又はイオウ原子をヘテロ原子とするビニル型二重結合をもつ複素環式化合物との反応により、容易に形成させることができる。前記一般式[1]及び[4]における $\text{R}^1$ は炭素数1~18のアルキレン基、アリーレン基、アルカリレン基などの二価の有機基であって、これらの有機基は適当な置換基を有していてもよい。

【0016】前記一般式[1]及び[5]における $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1~18のアルキル基、アリール基、アルカリル基などの有機基、 $\text{R}^5$ は炭素数1~18のアルキル基、アリール基、アルカリル基などの有機基であって、これらの有機基は適当な置換基を有していてもよく、また、 $\text{R}^3$ と $\text{R}^5$ 若しくは $\text{R}^4$ と $\text{R}^5$ は、たがいに結合して $\text{Y}^2$ をヘテロ原子とする置換基を有しない又は有する複素環を形成していてもよい。

【0017】前記一般式[5]で表される化合物の具体例としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、 $n$ -プロピルビニルエーテル、 $n$ -ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルなどの脂肪族ビニルエーテル化合物及びこれらに対応する脂肪族ビニルチオエーテル化合物、さらには2,3-ジヒドロフラン、3,4-ジヒドロフラン、2,3-ジヒドロ-2H-ピラン、3,4-ジヒドロ-2H-ピラン、3,4-ジヒドロ-2-メトキシ-2H-ピラン、3,4-ジヒドロ-4,4-ジメチル-2H-ピラン-2-オン、3,4-ジヒドロ-2-エトキシ-2H-ピラン、3,4-ジヒドロ-2H-ピラン-2-カルボン酸ナトリウムなどの環状ビニルエーテル化合物及びこれらに対応する環状ビニルチオエーテル化合物などが挙げられる。

【0018】該(A)成分の化合物は、1分子中に2個以上、好ましくは2~50個、より好ましくは2~20個のヒドロキシル基及び/又はチオール基を有する化合物と、前記一般式[5]で表される化合物との反応により得ることができる。1分子中に2個以上のヒドロキシル基(以下、多価ヒドロキシル基含有化合物と称す)及び/又はチオール基(以下、多価チオール基含有化合物と称す)を有する化合物としては、例えばエチレングリコール、1,2-及び1,3-プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、ペンタンジオール、ジメチルブタン

8

ジオール、水添ビスフェノールA、グリセリン、ソルビトール、ネオペンチルグリコール、1,8-オクタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、キニトール、マニトール、トリスヒドロキシエチルイソシアヌレート、ジペンタエリスリトールなどの多価アルコール類;これらの多価アルコール類と $\gamma$ -ブチロラクトンや $\epsilon$ -カプロラクトンなどのラクトン化合物との開環付加体;該多価アルコール類とトリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどのイソシアネート化合物とのアルコール過剰下での付加体;該多価アルコール類とエチレングリコールジビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ペンタンジオールジビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテルなどのビニルエーテル化合物とのアルコール過剰下での付加体;及び該多価アルコール類とアルコキシシリコン化合物、例えばKR-213、KR-217、KR-9218[いずれも信越化学工業(株)製、商品名]などとのアルコール過剰下での付加体、また、前記ポリヒドロキシ化合物のヒドロキシル基のすべて若しくは一部をチオール基に置き換えた化合物、さらには1分子中にヒドロキシル基及び/又はチオール基2個以上を有するポリエステル樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。

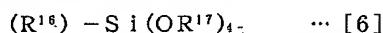
【0019】また、該(A)成分の化合物は、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、3-ヒドロキシブチルアクリレート、3-ヒドロキシブチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールと $\epsilon$ -カプロラクトン付加物ヘキサ(メタ)アクリレートなどの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ヒドロキシ化合物やこれらに対応する $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和チオール化合物と前記一般式[5]で表される化合物との反応生成物を単独重合させることによって得ることができるし、該反応生成物を他の反応性官能基をもたない $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和化合物と共重合させることによって得ることができる。この反応性官能基をもたない $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和化合物としては、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、 $n$ -プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メ

タ) アクリレート、*n*-ブチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、*sec*-ブチル (メタ) アクリレート、*t*-ブチル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*p*-ビニルトルエン、アクリロニトリルなどを挙げることができる。

【0020】前記1分子中にヒドロキシル基及び/又はチオール基2個以上、好ましくは2~50個、より好ましくは2~20個を有する化合物と前記一般式【5】で表される化合物との反応は、通常酸性触媒の存在下、室温ないし100℃の範囲の温度において行われる。本発明組成物においては、この(A)成分の化合物は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0021】本発明組成物において、(B)成分として用いられる化合物としては、前記(A)成分の化合物における一般式【1】で表される官能基が加熱により遊離ヒドロキシル基又はチオール基に再生した際、これと反応して化学結合を形成しうる反応性官能基2個以上、好ましくは2~50個、より好ましくは2~20個を1分子中に有するものが使用される。該反応性官能基については前記性質を有するものであればよく、特に制限はないが、例えばエポキシ基、カルボキシル基、酸無水基、シラノール基、アルコキシシラン基、イソシアネート基、ブロック化イソシアネート基、シクロカーボネート基、ビニルエーテル基、ビニルチオエーテル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、アミノメチロール基、アルキル化アミノメチロール基、アセタール基、ケタール基などが好ましく挙げられる。これらの反応性官能基は1種含まれていてもよいし、2種以上が含まれていてもよい。

【0022】このような(B)成分の化合物の具体例としては、ビスフェノール型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、グリシジル (メタ) アクリレートや3,4-エポキシシクロヘキシルメチル (メタ) アクリレートなどの単独重合体又は共重合体、ポリオール又は多価カルボン酸とエピクロルヒドリンとの反応により得られるポリグリシジルエーテル化合物及びポリグリシジルエステル化合物などのエポキシ基含有化合物；脂肪族多価カルボン酸類、芳香族多価カルボン酸類、脂環式多価カルボン酸類、さらにはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸などの単独重合体又は共重合体、1分子中にカルボキシル基2個以上を含有するポリエステル樹脂、マレイン化ポリブタジエン樹脂などの多価カルボキシル基含有化合物；無水マレイン酸、無水イタコン酸などの $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和酸無水物の単独重合体又は共重合体などの多価酸無水基含有化合物；一般式



(式中の $R^{16}$ 及び $R^{17}$ は、それぞれ炭素数1~18のア

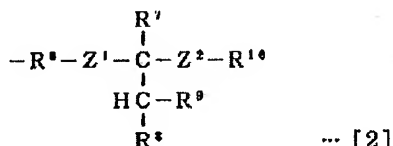
ルキル基又はアリール基、 $n$ は0、1又は2である)で表される化合物の縮合体、アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロイルオキシプロピルトリ-*n*-ブトキシシランなどの $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和シラン化合物の単独重合体又は共重合体、及びこれらの化合物の加水分解生成物などのシラノール基やアルコキシシラン基含有化合物；*p*-フェニレンジイソシアネート、*p*-フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサ-1,6-ジイソシアネート、メチレンビス(フェニルイソシアネート)、リジンメチルエステルジイソシアネート、ビス(イソシアネートエチル)フマレート、イソホロンジイソシアネート、メチルシクロヘキシルジイソシアネート、2-イソシアネートエチル-2,6-ジイソシアネートヘキサノエート及びこれらのビュレット体やイソシアヌレート体、さらにはこれらのジイソシアネート類と前記多価ヒドロキシル基含有化合物とのアダクト化合物などのイソシアネート基含有化合物；前記イソシアネート基含有化合物のフェノール類、ラクタム類、活性メチレン類、アルコール類、酸アミド類、イミド類、アミン類、イミダゾール類、尿素類、イミン類、オキシム類によるブロック体などのブロック化イソシアネート基含有化合物；3-(メタ)アクリロイルオキシプロピレンカーボネートの単独重合体又は共重合体、前記エポキシ基含有化合物と二酸化炭素との反応により得られる多価シクロカーボネート基含有化合物などのシクロカーボネート基含有化合物；前記多価ヒドロキシル基含有化合物あるいは前述多価カルボキシル基含有化合物とハロゲン化アルキルビニルエーテル類との反応によって得られる多価ビニルエーテル基含有化合物、ヒドロキシアルキルビニルエーテル類と多価カルボキシル基含有化合物や前記ポリイソシアネート化合物との反応により得られる多価ビニルエーテル化合物、ビニルオキシアルキル (メタ) アクリレート類と $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和化合物との共重合体などの多価ビニルエーテル基含有化合物、及びこれらに対応する多価ビニルチオエーテル基含有化合物などの多価ビニルエーテル基含有化合物や多価ビニルチオエーテル基含有化合物；エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、1,4-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、テトラプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ヒド

ロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、アセタールグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールとε-カプロラクトンとの付加物のヘキサ(メタ)アクリレートなどの多価(メタ)アクリロイルオキシ基含有化合物；メラミンホルムアルデヒド樹脂、グリコルリルホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂、アミノメチロール基やアルキル化アミノメチロール基含有α,β-不飽和化合物の単独重合体又は共重合体などのアミノメチロール基やアルキル化アミノメチロール基含有化合物；多価ケトン、多価アルデヒド化合物、前記多価ビニルエーテル基含有化合物などとアルコール類やオルソ酸エステル類との反応によって得られる多価アセタール化合物又はケタール化合物、さらには前記ビニルオキシアルキル(メタ)アクリレートとアルコール類やオルソ酸エステルとの付加物の単独重合体又は共重合体などのアセタール基やケタール基含有化合物などが挙げられる。

【0023】本発明組成物においては、(B)成分の化合物として、1種の反応性官能基を有する前記化合物の他に、反応性官能基2種以上を有する化合物を用いてもよいし、また該(B)成分は2種以上を組み合わせ用いてもよい。本発明組成物は、前記(A)成分の化合物と(B)成分の化合物とを含有するものであってもよいし、(D)1分子中に、(イ)一般式

【0024】

【化10】



【0025】(式中のR<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、Z<sup>1</sup>及びZ<sup>2</sup>は前記と同じ意味をもつ)で表される官能基1個以上、好ましくは1~50個、より好ましくは1~20個と、(ロ)該官能基と加熱により化学結合を形成する反応性官能基1個以上、好ましくは1~50個、より好ましくは1~20個とを有する自己架橋型化合物を含有するものであってもよく、さらに、この(D)成分の化合物と前記(A)成分の化合物及び/又は(B)成分の化合物とを含有するものであってもよい。

【0026】該(D)成分の化合物における(イ)一般式【2】で表される官能基としては、前記(A)成分における官能基、すなわち一般式【1】で表される官能基の説明において例示したものと同一ものを挙げることができる。また、(ロ)反応性官能基としては、前記(B)成分の化合物における反応性官能基として例示したものと同一ものを挙げることができる。

【0027】この(D)成分の化合物は、1分子中にヒドロキシル基及び/又はチオール基1個以上、好ましくは1~50個、より好ましくは1~20個と該反応性官能基1個以上、好ましくは1~50個、より好ましくは1~20個とを有する化合物を出発原料とし、前記

(A)成分の化合物の製法で説明したのと同様な方法で製造することができるし、あるいは前記一般式【2】で表される官能基を有するα,β-不飽和化合物と前記の反応性官能基を有するα,β-不飽和化合物とを共重合させることによっても製造することができる。また、該

(D)成分の化合物は、前記一般式【2】で表される官能基とともに、該反応性官能基を2種以上含有するものであってもよい。

【0028】本発明の(A)成分及び(D)成分の前記一般式【1】及び【2】で表される官能基は加熱下において遊離ヒドロキシル基を再生し、(B)成分、(D)成分の反応性官能基と化学結合を形成するものであるが、これら反応の他に、同官能基の高い分極構造に基づき、(B)成分、(D)成分の反応性官能基に直接、付加反応を起こし得る。この際には、架橋反応時に脱離反応を伴わないため揮発性有機物質の排出低減にも貢献することができる。

【0029】本発明の熱硬化性組成物においては、前記(A)成分及び/又は(B)成分、あるいは(D)成分及び場合により用いられる(A)成分及び/又は(B)成分の中から選ばれた少なくとも1つがα,β-不飽和化合物の重合体又はポリエステル樹脂であることが好ましく、また、該組成物中のブロック化官能基と、これと加熱により化学結合を形成しうる反応性官能基とが当量比0.2:1.0ないし1.0:0.2の割合になるように各成分を含有させることが望ましい。

【0030】本発明においては、これらの組成物に、該組成物の長期にわたる貯蔵安定性を良好に保ち、かつ低温にて短時間で硬化する際、硬化反応を促進し、硬化物に良好な化学性能及び物理性能を付与する目的で、

(C)成分として加熱硬化時に活性を示す熱潜在性酸触媒を含有させる必要がある。この熱潜在性酸触媒は、60℃以上の温度において、酸触媒活性を示す化合物が望ましい。この熱潜在性酸触媒が60℃未満の温度で酸触媒活性を示す場合、得られる組成物は貯蔵中に増粘したり、ゲル化するなど、好ましくない事態を招来するおそれがある。

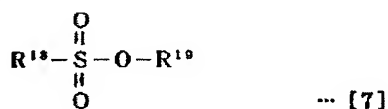
【0031】該(C)成分の熱潜在性酸触媒としては、プロトン酸を塩基で中和した化合物、ルイス酸を塩基で中和した化合物、スルホン酸エステル類、リン酸エステル類及びオニウム化合物類が好ましく挙げられる。該プロトン酸を塩基で中和した化合物としては、例えばハロゲンカルボン酸類、スルホン酸類、硫酸モノエステル類、リン酸モノ及びジエステル類、ポリリン酸エステル類、ホウ酸モノ及びジエステル類などを、アンモニア、

モノエチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン、ピペリジン、アニリン、モルホリン、シクロヘキシルアミン、*n*-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどの各種アミンで中和した化合物、トリアルキルホスフィン、トリアリールホスフィン、トリアルキルホスファイト、トリアリールホスファイトで中和した化合物、さらには、酸-塩基ブロック化触媒として市販されているネイクア2500X、X-47-110、3525、5225（商品名、キングインダストリー社製）などが挙げられる。

【0032】また、ルイス酸を塩基で中和した化合物としては、例えばBF<sub>3</sub>、FeCl<sub>3</sub>、SnCl<sub>4</sub>、AlCl<sub>3</sub>、ZnCl<sub>2</sub>などのルイス酸を前記の塩基で中和した化合物が挙げられる。該スルホン酸エステル類としては、例えば一般式

【0033】

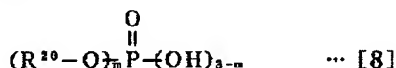
【化11】



【0034】（式中のR<sup>18</sup>はフェニル基、置換フェニル基、ナフチル基、置換ナフチル基又はアルキル基、R<sup>19</sup>は一般炭素又は二級炭素を介してスルホニルオキシ基と結合している炭素数3～18のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルカリール基、アルカノール基、飽和若しくは不飽和のシクロアルキル又はヒドロキシシクロアルキル基である）で表される化合物、具体的にはメタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ノニルナフタレンスルホン酸などのスルホン酸類と、*n*-プロパノール、*n*-ブタノール、*n*-ヘキサノール、*n*-オクタノールなどの第一級アルコール類又はイソプロパノール、2-ブタノール、2-ヘキサノール、2-オクタノール、シクロヘキサノールなどの第二級アルコール類とのエステル化物、さらには前記スルホン酸類とオキシラン基含有化合物との反応により得られるβ-ヒドロキシアルキルスルホン酸エステル類などが挙げられる。該リン酸エステル類としては、例えば一般式

【0035】

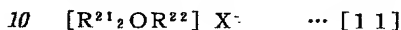
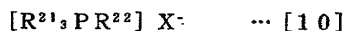
【化12】



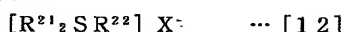
【0036】（式中のR<sup>20</sup>は炭素数3～10のアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基、*m*は1又は2である）で表される化合物が挙げられ、より具体的には、*n*-プロパノール、*n*-ブタノール、*n*-ヘキサノール、*n*-オクタノール、2-エチルヘキサノールとい

た第一級アルコール類、及びイソプロパノール、2-ブタノール、2-ヘキサノール、2-オクタノール、シクロヘキサノールといった第二級アルコール類のリン酸モノエステル類あるいはリン酸ジエステル類が挙げられる。

【0037】また該オニウム化合物としては、例えば一般式



及び



（式中のR<sup>21</sup>は炭素数1～12のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルカリール基、アルカノール基又はシクロアルキル基であって、2個のR<sup>21</sup>はたがいに結合してN、P、O又はSをヘテロ原子とする複素環を形成していてもよく、R<sup>22</sup>は水素原子、炭素数1～12のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルカリール基、X<sup>-</sup>はSbF<sub>6</sub><sup>-</sup>、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>又はBF<sub>4</sub><sup>-</sup>である）で表される化合物などが挙げられる。

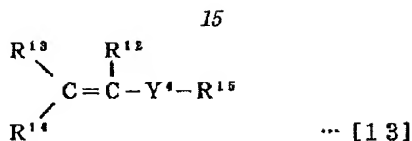
【0038】本発明組成物においては、該（C）成分の熱潜在性酸触媒は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよく、またその配合量は（A）成分と（B）成分、あるいは（D）成分と場合により用いられる（A）成分及び／又は（B）成分との総固形分量100重量部当たり、通常0.01～100重量部の範囲で選ばれる。

【0039】本発明の熱硬化性組成物の硬化に要する温度及び時間については、前記一般式【1】又は【2】で表されるブロック化官能基から、遊離ヒドロキシル基やチオール基を再生する温度、反応性官能基の種類、熱潜在性酸触媒の種類などにより異なるが、通常50～200℃の範囲の温度で、2分ないし10時間程度加熱することにより、硬化が完了する。本発明の熱硬化性組成物はそのままで、あるいは必要に応じて、着色顔料、フィラー、溶剤、硬化触媒、紫外線吸収剤、酸化防止剤などを配合して、塗料、インク、接着剤、成形品などに用いることができる。

【0040】本発明はまた、前記の熱硬化性組成物とともに、潜在化ヒドロキシル化合物又は潜在化チオール化合物及びその製造方法を提供するものであり、該潜在化ヒドロキシル化合物又は潜在化チオール化合物は、1分子当たりヒドロキシル基又はチオール基2個以上、好ましくは2～50個より、好ましくは2～20個を有し、かつヒドロキシル当量又はチオール当量1000g/mol以下及び数平均分子量4000以下、好ましくは2000以下のポリオール化合物又はポリチオール化合物と、一般式

【0041】

【化13】

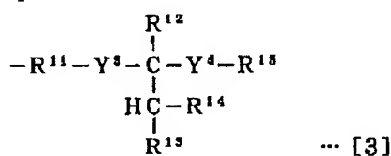


【0042】(式中の $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ 及び $\text{Y}^4$ は前記と同じ意味をもつ)で表されるビニルエーテル化合物、ビニルチオエーテル化合物、あるいは酸素原子又はイオウ原子をヘテロ原子とするビニル型二重結合をもつ複素環式化合物などの環状ビニルエーテル化合物とを、酸性触媒の存在下、好ましくは室温ないし100℃

の温度で付加させ、該ヒドロキシル基又はチオール基を、一般式

【0043】

【化14】



【0044】(式中の $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{Y}^2$ 及び $\text{Y}^4$ は前記と同じ意味をもつ)で表されるブロック化官能基に変性させることにより、容易に製造することができる。前記潜在化ヒドロキシル化合物又は潜在化チオール化合物の原料となるポリオール化合物又はポリチオール化合物において、ヒドロキシル基又はチオール基の数が1分子当たり2個未満の場合やヒドロキシル当量又はチオール当量が1000g/molを超える場合は、最終目的の熱硬化性組成物が硬化不十分となるおそれがあるし、数平均分子量が4000を超える場合は、該熱硬化性組成物が高粘度となり、作業性が低下する傾向がみられる。

【0045】このポリオール化合物又はポリチオール化合物としては前記熱硬化性組成物における(A)成分の説明において例示した化合物を挙げることができる。また、前記一般式【13】で表されるビニルエーテル化合物、ビニルチオエーテル化合物、あるいは酸素原子又はイオウ原子をヘテロ原子とするビニル型二重結合をもつ複素環式化合物などの環状ビニルエーテル化合物としては、前記熱硬化性組成物において、(A)成分の製造に用いられる一般式【5】で表される化合物の説明で例示したものを挙げることができる。該潜在化ヒドロキシル化合物又は潜在化チオール化合物は、本発明の熱硬化性組成物における前記(A)成分として好適に用いられ

る。

【0046】

【実施例】次に、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。なお、塗膜性能は次のようにして求めた。

(1) 耐酸性-1

40wt%硫酸2mlを試験片上にスポット状に乗せ、20℃で8時間放置後、塗膜の異常を目視にて判定した。

(2) 耐酸性-2

40wt%硫酸2mlを試験片上にスポット状に乗せ、40℃で30分間加熱後、塗膜の異常を目視にて判定した。

(3) 耐酸性-3

試験片を0.1規定硫酸中に浸漬し、40℃で24時間保ったのち、塗膜の異常を目視にて判定した。

【0047】(4) 耐衝撃性

衝撃変形試験器[JIS K-5400(1979) 6.13.3 B法]を用い、半径6.35mmの撃ち型に試験片をはさみ、500gのおもりを40cmの高さから落下させた際の塗膜の損傷を目視にて判定した。

(5) 耐候性

サンシャインウェザーメーター(JIS B-7753)を用いて1000時間又は3000時間曝露後、塗膜の60度鏡面光沢度値[JIS K-5400(1979) 6.7 60度鏡面光沢度]を測定し、塗膜の異常を目視にて判定又は未曝露時の光沢度値と比較した。

(6) ヌープ硬度

(株)島津製作所製のM型微小硬度計にて20℃で測定した。数値の大きいほど硬いことを示す。

【0048】製造例1~3 (A)成分化合物A-1~A-3の製造

温度計、還流冷却器、攪拌機、滴下ロートを備えた4つ口フラスコにそれぞれ第1表の組成の混合物を仕込み、35℃を保ちながら第1表のビニルエーテル化合物を滴下ロートより1.5時間かけて等速滴下した。滴下終了後、35℃の温度で4時間攪拌し、それぞれ炭酸水素ナトリウム21gを加えたのち、さらに35℃で5時間反応させた。その後、炭酸水素ナトリウムをろ過し、それぞれ過剰のビニルエーテルを減圧下で留去することによって第1表に示す収率で化合物A-1~A-3を得た。

【0049】

【表1】

第1表

			製造例 1	製造例 2	製造例 3
(A) 成分化合物の種類			A-1	A-2	A-3
初期仕込み 混 合 物  (重量部)	多価ヒドロキシル基 含有化合物又は多価 チオール基含有化合物	ブラクセル305 <sup>1)</sup>	1279.4	—	—
		K-フレックス188-50 <sup>2)</sup>	—	1671.4	—
		ペンタエリスリトールテトラキス (チオグリコレート) <sup>3)</sup>	—	—	833.0
	35wt%塩酸		1.8	1.7	1.5
ビニルエーテル	3,4-ジヒドロ-2H-ピラン		618.2	—	—
	エチルビニルエーテル		—	529.9	—
	ブチルビニルエーテル		—	—	736.5
収 率 <sup>4)</sup>			91.4	92.3	90.5

## 【0050】注

- 1) 商品名：ダイセル化学工業(株)製ポリカプロラクトンポリオール、不揮発分100wt%、水酸基価307
- 2) 商品名：キング社製ポリエステルジオール、不揮発分96wt%、水酸基価235
- 3) 淀化学(株)製、純度91%、メルカプタン当量119
- 4) 収率は未反応ビニルエーテルのガスクロマトグラフィー分析値より求めた。

## 【0051】製造例4～6 (A) 成分化合物A-4～A-6の製造

(1)  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和化合物の製造

温度計、還流冷却器、攪拌機、滴下ロートを備えた4つ口フラスコにそれぞれ2-ヒドロキシエチルメタクリレート911.0重量部及び35wt%塩酸1.8重量部を仕込み、攪拌しながら加熱し35℃を保った。次に、製造例4では3,4-ジヒドロ-2H-ピラン618.2重量部、製造例5ではエチルビニルエーテル529.9重量部及び製造例6ではブチルビニルエーテル736.5重量部を滴下ロートより1.5時間かけて等速滴下した。

滴下終了後、35℃の温度で4時間攪拌し、それぞれ炭酸水素ナトリウム21重量部を加えたのち、さらに5時間反応させた。反応終了後、製造例1～3と同じ後処理を行うことによって、それぞれ以下の収率で $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和化合物を得た。

A-4 (a) : 92.3%

A-5 (a) : 93.3%

A-6 (a) : 91.8%

## 【0052】(2) 化合物A-4～A-6の製造

温度計、還流冷却器、攪拌機、滴下ロートを備えた4つ口フラスコに、それぞれ第2表記載の初期仕込み溶剤(キシレン)を仕込み、攪拌下で加熱し80℃を保った。次に80℃の温度で、単量体及び重合開始剤混合物(滴下成分)を2時間かけて滴下ロートより等速滴下した。滴下終了後、80℃の温度を1時間保ち、重合開始剤溶液(追加触媒)を添加し、さらに80℃の温度を4時間保ったところで反応を終了し、それぞれ第2表記載の特性を有する化合物A-4～A-6を得た。

## 【0053】

【表2】

第 2 表

		製造例4	製造例5	製造例6
(A) 成分化合物の種類		A-4	A-5	A-6
キシレン (重量部)		200.0	200.0	200.0
滴下成分 (重量部)	$\alpha, \beta$ -不飽和化合物A-4 (a)	231.9	—	—
	$\alpha, \beta$ -不飽和化合物A-5 (a)	—	216.5	—
	$\alpha, \beta$ -不飽和化合物A-6 (a)	—	—	250.5
	n-ブチルメタクリレート	100.0	100.0	100.0
	メチルメタクリレート	175.1	175.1	175.1
	2-エチルヘキシルアクリレート	94.9	94.9	94.9
	酢酸n-ブチル	114.8	130.6	95.5
	2,2'-アゾビスイソブチロニトリル	23.3	22.9	24.0
追加触媒 (重量部)	酢酸n-ブチル	57.0	57.0	57.0
	2,2'-アゾビスイソブチロニトリル	3.0	3.0	3.0
特 性	不揮発分 <sup>1)</sup> (wt%)	58.3	57.4	60.3
	ガードナー粘度 <sup>2)</sup> (25℃)	P-Q	S-T	T-U

## 【0054】注

1) 不揮発分測定条件

50℃、0.1mmHgで3時間乾燥

2) 粘度：ガードナー粘度 (25℃)

(JIS K-5400 4.2.2あわ粘度計による)

【0055】製造例7～11 (B) 成分化合物B-1  
～B-5の製造

温度計、還流冷却器、攪拌機、滴下ロートを備えた4 30  
つろフラスコに、それぞれ初期仕込み溶剤 (酢酸n-ブ  
チル) 40.0重量部を仕込み、攪拌下で加熱し100

℃を保った。次に100℃の温度で第3表記載の単量体  
及び重合開始剤混合物 (滴下成分) を2時間かけて滴下  
ロートより等速滴下した。滴下終了後、100℃の温度  
を1時間保ち、重合開始剤溶液 (追加触媒) を添加し、  
さらに100℃の温度を2時間保ったところで反応を終  
了し、それぞれ第3表記載の特性を有する化合物B-1  
～B-5を得た。

【0056】

【表3】

## 第 3 表

		製造例7	製造例8	製造例9	製造例10	製造例11
		B-1	B-2	B-3	B-4	B-5
滴下成分 (重量部)	IAAn	22.40	—	—	—	—
	TMSPMA	—	16.60	—	—	—
	MAGME	—	—	19.22	—	—
	IEM	—	—	—	31.00	—
	GMA	—	—	—	—	28.40
	BMA	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
	MMA	28.87	51.19	33.80	25.10	34.43
	EHA	28.73	12.21	28.90	23.90	17.17
	AIBN	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
	酢酸n-ブチル	—	54.00	52.08	54.00	54.00
	ジオキサン	54.00	—	—	—	—
追加触媒 (重量部)	AIBN	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
	酢酸n-ブチル	3.80	3.80	3.80	3.80	3.80
特 性	不揮発分 (wt%)	50.3	51.0	50.2	51.3	50.2
	ガードナー粘度	X-Y	S-T	V-W	R	V

## 【0057】注

1) IAAn: 無水イタコン酸

TMSPMA: メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン

MAGME: MAGME100、三井サイアナミド(株)

製、メチルアクリルアミドグリコレートメチルエーテル

IEM: イソシアネートエチルメタクリレートGMA: グリシジルメタクリレート

BMA: n-ブチルメタクリレート

MMA: メチルメタクリレート

EHA: 2-エチルヘキシルアクリレート

AIBN: 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル

2) 不揮発分: 50℃、0.1mmHgで3時間乾燥

ガードナー粘度 (25℃): JIS K-5400 (1979) 4.2.2あわ粘度計による

## 【0058】製造例12 (B) 成分化合物B-6の製造

温度計、還流冷却器、攪拌機を備えた4つロフラスコに下記成分を仕込み、攪拌下で加熱し100℃を保った。経時的にフラスコ内混合物の酸価を測定し、酸価が2以下になったところで反応を終了し、不揮発分50.8wt%、ガードナー粘度 (25℃) Y-Zの特性を有する化合物B-6を得た。

製造例11の化合物B-5 100.0重量部

アクリル酸 7.2重量部

ハイドロキノン 0.1重量部

N,N-ジメチルベンジルアミン 0.1重量部

キシレン 7.0重量部

## 【0059】製造例13 (B) 成分化合物B-7の製造

温度計、還流冷却器、攪拌機、滴下ロートを備えた4つロフラスコにオルソギ酸メチル206.0重量部及び三フッ化ホウ素ジエチルエーテル0.3重量部を仕込み、攪拌下で氷冷しフラスコ内混合物を0~5℃に保った。次に5℃以下の温度でブチルビニルエーテル87.7重量部を2時間かけて滴下ロートより等速滴下した。滴下終了後、5℃以下の温度を1時間保ち、ナトリウムメチラートの30wt%メタノール溶液0.4重量部を添加して反応を終了した。得られた生成物は、75~80℃ (4mmHg) で蒸留することによって、有効分98wt%のアセタール化物を得た。次に、温度計、ディーンスタークトラップを挿入した還流冷却器、攪拌機、滴下ロートを備えた4つロフラスコに、得られた精製アセタール化物618重量部、トリメチロールプロパン134重量部及びp-トルエンスルホン酸4重量部を仕込み、攪拌下で加熱し90℃を保った。反応の進行とともに脱メタノール反応が生じ、96重量部のメタノールが回収されたところで反応を終了し、不揮発分98wt%、ガードナー粘度X-Yの特性を有する化合物B-7を得た。

## 【0060】製造例14~16 (D) 成分化合物D-1~D-3の製造

温度計、還流冷却器、攪拌機、滴下ロートを備えた4

つロフラスコに、それぞれ第4表記載の初期仕込み溶剤（酢酸n-ブチル）を仕込み、攪拌下で加熱し80℃を保った。次に80℃の温度で、単量体及び重合開始剤混合物（滴下成分）を2時間かけて滴下ロートより等速滴下した。滴下終了後、80℃の温度を1時間保ち、重合\*

第 4 表

		製造例14	製造例15	製造例16
(D) 成分化合物の種類		D-1	D-2	D-3
酢酸n-ブチル (重量部)		40.00	40.00	40.00
滴下成分 (重量部)	製造例4の $\alpha$ , $\beta$ -不飽和化合物A-4(a)	23.19	—	—
	製造例5の $\alpha$ , $\beta$ -不飽和化合物A-5(a)	—	21.65	—
	製造例6の $\alpha$ , $\beta$ -不飽和化合物A-6(a)	—	—	25.05
	2-イソシアネートエチルメタクリレート	15.50	—	—
	メタクリロイルオキシトリメトキシシラン	—	8.30	—
	無水イタコン酸	—	—	11.20
	n-ブチルメタクリレート	20.00	20.00	20.00
	メチルメタクリレート	32.63	43.11	31.95
	2-エチルヘキシルアクリレート	18.87	15.59	23.85
	ジオキサン	—	—	39.45
	キシレン	41.31	42.85	—
	2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル	4.50	4.50	4.50
	追加触媒 酢酸n-ブチル	3.80	3.80	3.80
(重量部) 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル		0.20	0.20	0.20
特 性 不揮発分 (wt%)		54.4	53.7	55.5
ガードナー粘度 (25℃)		R	M-N	O-P

\*開始剤溶液（追加触媒）を添加し、さらに80℃の温度を4時間保ったところで反応を終了し、それぞれ第4表記載の特性を有する化合物D-1~D-3を得た。

【0061】

【表4】

#### 【0062】製造例17 (C) 成分の熱潜在性酸触媒の製造

攪拌機、温度計、滴下ロート、冷却管を装備した4つ  
ロフラスコに2-プロパノール315重量部を入れて氷  
冷し、そこへカリウム-t-ブトキシド44.9重量部  
を加えて溶解したのち、ジエチルエーテル300重量部  
に溶かした塩化p-トルエンスルホン53.4重量部  
を30分間かけて滴下した。滴下後1時間で氷浴をはず  
し、さらに1時間反応させた。反応終了後、反応混合物  
を水300重量部で3回洗浄したのち、モレキュラーシ  
ープ4A1/16 [和光純薬(株)製]を加え脱水乾燥処  
理を施し、溶媒をエバポレーターにて留去することにより  
p-トルエンスルホン酸(1-メチルエチル)40重  
量部(収率67%)を得た。得られた熱潜在性酸触媒は  
キシレン238重量部に溶解しp-トルエンスルホン  
酸換算で10重量%に希釈した。

#### 【0063】製造例18、19

製造例18については製造例17における2-プロパノ  
ールの代わりに2-オクタノールを用い、製造例19に  
ついては製造例17における塩化p-トルエンスルホ  
ニルの代わりに塩化ドデシルベンゼンスルホンを用いた  
以外は、製造例17と同様な操作を行うことによって、  
製造例18ではp-トルエンスルホン酸(1-メチルヘ

ブチル)を収率72%で、また製造例19ではドデシル  
ベンゼンスルホン酸(1-メチルエチル)を収率83%  
で得た。得られた熱潜在性酸触媒は、製造例17と同様  
にそれぞれp-トルエンスルホン酸及びドデシルベンゼ  
ンスルホン酸換算で10重量%となるようにキシレンに  
て希釈した。

#### 【0064】潜在化ヒドロキシル又は潜在化チオール化 合物の製造

##### 製造例20 ポリオール化合物Aの製造

温度計、ディーンスタークトラップを装着した還流冷  
却器、攪拌機を備えた4つロフラスコに、シリコンK  
R-213 [信越化学工業(株)製、メトキシシリコン  
化合物、メトキシ基当量160]480.0重量部、ネ  
オペンチルグリコール312.0重量部、p-トルエン  
スルホン酸0.8重量部を仕込み、攪拌しながら加熱し  
160℃の温度を保った。反応開始後、140℃以上の  
温度で脱メタノール反応が進行し、96重量部のメタノ  
ールが得られるまで反応を継続することにより、不揮発  
分95wt%、水酸基価242のポリオール化合物Aを得  
た。

##### 【0065】製造例21 ポリオール化合物Bの製造

栓付きフラスコ中で、トリメチロールプロパン26  
8.0重量部、3,4-ジヒドロ-2H-イルーメチル-

3,4-ジヒドロ-2H-ピラン-2-カルボキシレート224重量部、及びドデシルベンゼンスルホン酸0.4重量部を室温で24時間攪拌することにより、不揮発分96wt%、水酸基価456のポリオール化合物Bを得た。

#### 【0066】実施例1～6

温度計、還流冷却器、攪拌機、滴下ロートを備えた4つ口フラスコに、それぞれ第5表の組成の混合物を仕込み、35℃を保ちながら第5表のビニルエーテル化合物を滴下ロートより、1.5時間かけて等速滴下した。滴\*10  
第5表

\*下終了後、35℃の温度で4時間攪拌し、それぞれ炭酸水素ナトリウム6重量部を加えたのち、さらに35℃で5時間反応させた。その後、炭酸水素ナトリウムをろ過し、それぞれ過剰のビニルエーテルを減圧下で留去することによって、第5表に示す収率で潜在化ヒドロキシル化合物[1]～[5]及び潜在化チオール化合物[6]を得た。

#### 【0067】

#### 【表5】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
潜在化ヒドロキシル化合物又は潜在化チオール化合物	[1]	[2]	[3]	[4]	[5]	[6]
初期仕込み混合物 (重量部)	ブラクセルE-488 <sup>1)</sup>	387.6	—	—	—	—
	K-フレックス188-50 <sup>2)</sup>	—	477.5	—	—	—
	フレキソレッツUD320 <sup>3)</sup>	—	—	320.6	—	—
	ポリオール化合物A <sup>4)</sup>	—	—	—	695.6	—
	ポリオール化合物B <sup>5)</sup>	—	—	—	—	492.2
	ペンタエリスリトールテトラキス (チオグリコレート) <sup>6)</sup>	—	—	—	—	476.0
ビニルエーテル (重量部)	35wt%塩酸	0.6	0.5	0.6	0.8	0.8
	エチルビニルエーテル	302.4	151.2	—	—	—
	n-プロピルビニルエーテル	—	—	—	—	361.2
	イソブチルビニルエーテル	—	—	210.0	—	—
	3,4-ジヒドロ-2H-ピラン	—	—	—	264.6	—
収 率 <sup>7)</sup>	93.4	92.3	91.8	93.0	92.7	90.6

#### 【0068】注

- 1) 商品名：ダイセル化学工業(株)製ポリカプロラクトンポリオール、不揮発分100wt%、水酸基価579
- 2) 商品名：キング社製ポリエステルジオール、不揮発分96wt%、水酸基価235
- 3) 商品名：キング社製ウレタンジオール、不揮発分97.5wt%、水酸基価350
- 4) 製造例20で製造したもの
- 5) 製造例21で製造したもの
- 6) 淀化学(株)製、純度91%、チオール当量119
- 7) 収率は未反応ビニルエーテルのガスクロマトグラフィ分析値より求めた。

#### 【0069】実施例7、8

##### (1) $\alpha$ , $\beta$ -不飽和化合物の製造

温度計、還流冷却器、攪拌機、滴下ロートを備えた4つ口フラスコにそれぞれ2-ヒドロキシエチルメタクリレート911.0重量部及び35wt%塩酸1.8重量部を仕込み、攪拌しながら加熱し35℃を保った。次に実施例7では3,4-ジヒドロ-2H-ピラン618.2重量部、実施例8ではエチルビニルエーテル529.9重量部を滴下ロートより1.5時間かけて等速滴下した。滴

下終了後、35℃の温度で4時間攪拌し、それぞれ炭酸水素ナトリウム21重量部を加えたのち、さらに5時間反応させた。反応終了後、炭酸水素ナトリウムをろ過し、それぞれ過剰のビニルエーテルを減圧下で留去することによって、以下の収率で $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和化合物を得た。

実施例7 (1) : 92.3wt%

実施例8 (1) : 93.3wt%

【0070】(2) 潜在化ヒドロキシル化合物の製造  
温度計、還流冷却器、攪拌機、滴下ロートを備えた4つ口フラスコに、それぞれ第6表記載の初期仕込み溶剤(キシレン)を仕込み、攪拌下で加熱し100℃を保った。次に100℃の温度で、単量体及び重合開始剤混合物(滴下成分)を2時間かけて滴下ロートより等速滴下した。滴下終了後、100℃の温度を30分間保ち、重合開始剤溶液(追加触媒)を添加し、さらに100℃の温度を2時間保ったところで反応を終了することによって、潜在化ヒドロキシル化合物溶液[7]及び[8]を得た。実施例1～8を第7表に記す。

#### 【0071】

#### 【表6】

第 6 表

		実施例 7	実施例 8
潜在化ヒドロキシル化合物		[7]	[8]
キシレン (重量部)		191.7	191.7
滴下成分 (重量部)	実施例 7(1)の $\alpha, \beta$ -不飽和化合物	231.9	—
	実施例 8(1)の $\alpha, \beta$ -不飽和化合物	—	216.5
	n-ブチルメタクリレート	100.0	100.0
	メチルメタクリレート	175.1	175.1
	2-エチルヘキシルアクリレート	94.9	94.9
	酢酸 n-ブチル	114.8	130.6
	2, 2'-アゾビスイソプロピロニトリル	31.6	31.2
追加触媒 (重量部)	酢酸 n-ブチル	57.0	57.0
	2, 2'-アゾビスイソプロピロニトリル	3.0	3.0
不揮発分 (wt%)		58.5	57.7

【0072】注 1) 不揮発分測定条件: 50℃、0.20\* 【0073】

1mmHgで3時間乾燥

\* 【表7】

第7表-1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
ポリヒドロキシル 又はポリチオール 化合物の特性	平均官能基数	4	2	2	3
	当量 (g/mol)	97	239	160	232
	数平均分子量	388	478	320	696
ブ ロ ッ ク 剤		エチルビニル エーテル	エチルビニル エーテル	イ ソ プ チ ル ビニルエーテル	3, 4-ジヒドロ -2H-ピラン
潜在化ヒドロキシル化合物 又は潜在化チオール化合物		[1]	[2]	[3]	[4]
有 効 分 (wt%)		56.5	73.2	58.3	68.1

【0074】

【表8】

第7表-2

		実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
ポリヒドロキシル 又はポリチオール 化合物の特性	平均官能基数	4	4	3.5	3.8
	当量 (g/mol)	123	119	500	500
	数平均分子量	492	476	1750	1890
ブ ロ ッ ク 剤		n-プロピル ビニルエーテル	イソブチルビニル エーテル	3, 4-ジヒドロ -2H-ピラン	エチルビニル エーテル
潜在化ヒドロキシル化合物 又は潜在化チオール化合物		[5]	[6]	[7]	[8]
有 効 分 (wt%)		55.6	49.0	49.8	50.1

【0075】比較製造例1 化合物A-7の製造

つろフラスコにキシレン200重量部を仕込み、攪拌下  
温度計、還流冷却器、攪拌機、滴下ロートを備えた450で加熱し80℃を保った。次に80℃の温度で、下記成

分を2時間かけて滴下ロートより等速滴下した。滴下終了後、80℃の温度を1時間保ち、酢酸n-ブチル57.0重量部及び2,2'-アゾビスイソブチロニトリル3.0重量部を添加し、さらに80℃の温度を4時間保つことによって、不揮発分50.3wt%、ガードナー粘度(25℃)V-Wの化合物A-7を得た。

2-ヒドロキシエチルメタクリレート 130.0重量部

n-ブチルメタクリレート 100.0重量部

メチルメタクリレート 175.1重量部

2-エチルヘキシルアクリレート 94.9重量部

酢酸n-ブチル 217.5重量部

2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 22.5重量部

【0076】1コートソリッドカラーへの応用

実施例9~19

# \* (1) 塗料の製造

第8表の組成において、実施例9では化合物A-1、実施例10では化合物A-2、実施例11及び12では化合物A-3、実施例13ではKR-214、実施例14ではサイメル303、実施例15では化合物B-7、実施例16ではコロネートEH、実施例19ではデナコールEX-421を除いた混合物を、また実施例17及び18では全原料をサンドミルに仕込み、粒度が10μm以下になるまで分散した。その後、実施例17及び18ではそのまま、また実施例9~16及び実施例19では顔料分散時に除いた原料をそれぞれ添加混合し、一液型塗料とした。得られた各塗料はシンナー(キシレン/酢酸n-ブチル=8/2重量比)で1ボイズ(ブルックフィールド型粘度計の20℃での測定値)に希釈したのち、50℃で密封貯蔵した。50℃で30日間貯蔵後、再び粘度測定したところ、それぞれ第9表に示すように、ほとんど粘度増加が認められず、優れた貯蔵安定性を示した。

【0077】

\* 20 【表9】

第8表 - 1

		実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
配合割合 (重量部)	化合物A-1	26.7	—	—	—	—	—
	化合物A-2	—	31.1	—	—	—	—
	化合物A-3	—	—	21.9	21.9	—	—
	化合物A-4	—	—	—	—	100	—
	化合物A-5	—	—	—	—	—	100
	化合物A-6	—	—	—	—	—	—
	化合物B-1	100	—	—	—	—	—
	化合物B-2	—	100	—	—	—	—
	化合物B-5	—	—	100	—	—	—
	化合物B-6	—	—	—	100	—	—
	化合物B-7	—	—	—	—	—	—
	化合物D-1	—	—	—	—	—	—
	化合物D-2	—	—	—	—	—	—
	化合物D-3	—	—	—	—	—	—
	KR-214 <sup>a)</sup>	—	—	—	—	49.0	—
	サイメル303 <sup>b)</sup>	—	—	—	—	—	21.9
	コロネートEH <sup>b)</sup>	—	—	—	—	—	—
	EX-421 <sup>c)</sup>	—	—	—	—	—	—
	二酸化チタン <sup>d)</sup>	61.4	64.1	56.6	56.6	74.1	63.1
	モダフロー <sup>e)</sup>	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	10%PTSA <sup>f)</sup>	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	10%ピリジン <sup>g)</sup>	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	キシレン	10	10	10	10	10	10
	酢酸n-ブチル	2	2	2	2	2	2

【0078】

【表10】

第 8 表 - 2

		実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19
配合割合 (重量部)	化合物A-1	-	-	-	-	-
	化合物A-2	-	-	-	-	-
	化合物A-3	-	-	-	-	-
	化合物A-4	-	-	-	-	-
	化合物A-5	100	-	-	-	-
	化合物A-6	-	100	-	-	-
	化合物B-1	-	-	-	-	-
	化合物B-2	-	-	-	-	-
	化合物B-5	-	-	-	-	-
	化合物B-6	-	-	-	-	-
	化合物B-7	10.9	-	-	-	-
	化合物D-1	-	-	100	-	-
	化合物D-2	-	-	-	100	-
	化合物D-3	-	-	-	-	100
	KR-214 <sup>1)</sup>	-	-	-	-	-
	サイメル303 <sup>2)</sup>	-	-	-	-	-
	コロネートEH <sup>3)</sup>	-	20.0	-	-	-
	EX-421 <sup>4)</sup>	-	-	-	-	7.8
	二酸化チタン <sup>5)</sup>	54.6	84.2	43.5	43.0	51.4
	モダフロー <sup>6)</sup>	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	10%PTSA <sup>7)</sup>	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	10%ピリジン <sup>8)</sup>	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	キシレン	10	10	10	10	10
	酢酸n-ブチル	2	2	2	2	2

## 【0079】注

1) KR-214：商品名、信越化学工業(株)製シリコンワニス、水酸基当量490、不揮発分70wt%

2) サイメル303：商品名、三井サイアミド(株)製メチル化メラミン樹脂、不揮発分98wt%

3) コロネートEH：商品名、日本ポリウレタン工業(株)製ヘキサメチレンジイソシアネート三量体、イソシアネート含有量21wt%

4) デナコールEX421：商品名、ナガセ化学工業(株)製ポリエポキシ化合物、エポキシ当量155

5) 二酸化チタンJR602：商品名、帝国化工(株)製ルチル型二酸化チタン

6) モダフロー：商品名、モンサント社製レベリング剤

7) 10%PTSA：p-トルエンスルホン酸の10wt%イソプロピルアルコール溶液

8) 10%ピリジン：ピリジンの10wt%キシレン溶液

【0080】(2) 試験片の作成

リン酸亜鉛処理軟鋼板にカチオン電着塗料アクアNo.

4200 [商品名、日本油脂(株)製]を乾燥膜厚20μmとなるよう電着塗装して175℃で25分間焼き付け、さらに中塗塗料エピコNo.1500CPシーラー

[商品名、日本油脂(株)製]を乾燥膜厚40μmとなるようにエアスプレー塗装し、140℃で30分間焼き付けることにより試験板を作成した。次いで、前記(1)

の生塗料をそれぞれシンナー(キシレン/酢酸n-ブチル=8/2重量比)で塗装粘度(フォードカップNo.4、20℃で25秒)に希釈後、前記の方法で作成した試験板にエアスプレーにて塗装し、第9表記載の条件で焼き付けて試験片を作成した。塗膜性能を第9表に示すが、いずれの場合も均一でツヤのある塗膜が得られ、優れた耐酸性、耐衝撃性、耐候性、硬度を示した。

【0081】

【表11】

第9表-1

化合物 (A)		実施例 9		実施例 10		実施例 11	
		A-1		A-2		A-3	
化合物 (B)		B-1 酸無水基		B-2 アルコキシシラン基		B-5 エポキシ基	
化合物 (D)		—		—		—	
固形分重量混合比	(A)	34.8		37.6		29.4	
	(B)	65.2		62.3		70.6	
	(D)	—		—		—	
貯蔵安定性 (50℃)	初期粘度 (ポイズ)	1.0		1.0		1.0	
	30日後粘度 (ポイズ)	1.1		1.2		1.3	
硬化条件		120℃×30分	140℃×30分	120℃×30分	140℃×30分	120℃×30分	140℃×30分
塗膜性能	耐酸性-1	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐酸性-2	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐酸性-3	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐衝撃性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐候性 <sup>1)</sup>	82%	85%	89%	93%	83%	85%
	ヌーブ硬度	10.0	10.5	10.3	10.6	11.0	11.2

【0082】

【表12】

第9表-2

化合物 (A)		実施例 12		実施例 13		実施例 14	
		A-3		A-4		A-5	
化合物 (B)		B-6 アクリロイルオキシ基		KR-214 シラノール基		サイメル303 アルキル化アミノメチロール基	
化合物 (D)		—		—		—	
固形分重量混合比	(A)	29.4		63.0		72.8	
	(B)	70.6		37.0		27.2	
	(D)	—		—		—	
貯蔵安定性 (50℃)	初期粘度 (ポイズ)	1.0		1.0		1.0	
	30日後粘度 (ポイズ)	1.1		1.1		1.2	
硬化条件		120℃×30分 : 140℃×30分		120℃×30分	140℃×30分	120℃×30分	140℃×30分
塗膜性能	耐酸性-1	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐酸性-2	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐酸性-3	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐衝撃性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐候性 <sup>1)</sup>	84%	86%	90%	94%	84%	87%
	ヌーブ硬度	10.8	11.0	10.2	10.7	9.8	10.3

【0083】

【表13】

第9表-3

		実施例15		実施例16		実施例17	
化合物(A)		A-5		A-6		-	
化合物(B)		B-7 アセタール基		コロネートEH イソシアネート基		-	
化合物(D)		-		-		D-1 イソシアネート基	
固形分重量混合比	(A)	84.0		75.0		-	
	(B)	16.0		25.0		-	
	(D)	-		-		100	
貯蔵安定性 (50℃)	初期粘度(ボイズ)	1.0		1.0		1.0	
	30日後粘度(ボイズ)	1.1		1.3		1.3	
硬化条件		120℃×30分	140℃×30分	120℃×30分	140℃×30分	120℃×30分	140℃×30分
塗膜性能	耐酸性-1	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐酸性-2	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐酸性-3	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐衝撃性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐候性 <sup>1)</sup>	83%	86%	82%	85%	83%	87%
	ヌーブ硬度	10.4	10.7	10.0	10.4	11.3	11.5

【0084】

【表14】

第9表-4

		実施例18		実施例19	
化合物(A)		-		-	
化合物(B)		-		EX-421 エポキシ基	
化合物(D)		D-2 アルコキシシラン基		D-3 酸無水基	
固形分重量混合比	(A)	-		-	
	(B)	-		12.1	
	(D)	100		87.9	
貯蔵安定性 (50℃)	初期粘度(ボイズ)	1.0		1.0	
	30日後粘度(ボイズ)	1.1		1.2	
硬化条件		120℃×30分	140℃×30分	120℃×30分	140℃×30分
塗膜性能	耐酸性-1	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐酸性-2	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐酸性-3	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐衝撃性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐候性 <sup>1)</sup>	90%	92%	82%	86%
	ヌーブ硬度	11.0	11.2	10.8	11.1

【0085】注 1) 耐候性：サンシャインウェザーメーター(JIS B-7753)を用いて1000時間曝露後、塗膜の60度鏡面光沢度値[JIS K-5400(1979)6.7 60度鏡面光沢度]を測定し、未曝露時の光沢度と比較。

【0086】比較例1、2

第10表の組成において、比較例1ではペンタエリスリトールテトラキス(チオグリコレート)、比較例2ではコロネートEHを除いて、実施例9~19と同様にして顔料分散後、塗料化した。

【0087】

【表15】

第 10 表

		比較例 1	比較例 2
配合割合 (重量部)	化合物 B-5	100	—
	化合物 A-7	—	100
	ペンタエリスリトールテトラキス (チオグリコレート)	11.9	—
	コロネート EH	—	20.0
	二酸化チタン JR-602	48.7	56.0
	モダフロー	0.2	0.2
	キシレン	10	10
	酢酸 n-ブチル	2	2

【0088】得られた塗料を実施例 9～19 と同様にして貯蔵安定性試験を行ったところ、比較例 1 ではチオール基とエポキシ基の架橋反応において、両官能基ともな

\*実施例 20～23

(1) クリヤー塗料の製造

第 11 表の組成の原料を混合し、一液型クリヤー塗料とした。得られた各塗料は、実施例 9～19 と同様にして貯蔵安定性試験を行ったところ、第 12 表に示すように、いずれの場合もほとんど粘度増加が認められず、優れた貯蔵安定性を示した。

【0090】

【表 16】

【0089】2 コート 1 ベークメタリックカラーへの応用

第 11 表

		実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23
配合割合 (重量部)	化合物 A-1	26.7	—	—	—
	化合物 A-6	—	100.0	—	—
	化合物 B-1	100.0	—	—	—
	化合物 D-2	—	—	100.0	—
	化合物 D-3	—	—	—	100.0
	コロネート EH	—	20.0	—	—
	デナコール EX-421	—	—	—	7.8
	モダフロー	0.2	0.2	0.1	0.1
	10%PTSA	1.5	1.5	1.5	1.5
	10%ピリジン	0.7	0.7	0.7	0.7
	キシレン	5	4	3	4
	酢酸 n-ブチル	1	1	1	1

【0091】(2) 試験片の作成  
得られた各生塗料は、実施例 9～19 と同様にして希釈した。次いで、実施例 9～19 と同様の方法で作成した試験板に、ベルコート No. 6000 シルバーメタリックベースコート塗料〔商品名、日本油脂(株)製〕をエアスプレーにてインターバル 1 分 30 秒、2 ステージで乾

燥膜厚 15 μm になるように塗装し、20℃で 3 分間セット後、前記の各希釈クリヤー塗料をエアスプレー塗装し第 12 表記載の条件で焼き付けて試験片を作成した。塗膜性能を第 12 表に示すが、いずれの場合も均一でツヤのある塗膜が得られ、優れた耐酸性、耐衝撃性、耐候性、硬度を示した。

【0092】

【表17】

第12表 - 1

		実施例20		実施例21	
化合物(A)		A-1		A 6	
化合物(B)		B-1 酸無水基		コロネートEH イソシアネート基	
化合物(D)		—		—	
固形分重量混合比	(A)	34.8		75.0	
	(B)	65.2		25.0	
	(D)	—		—	
貯蔵安定性 (50℃)	初期粘度(ボイズ)	1.0		1.0	
	30日後粘度(ボイズ)	1.2		1.3	
硬化条件		120℃×30分	140℃×30分	120℃×30分	140℃×30分
塗膜性能	耐酸性-1	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐酸性-2	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐酸性-3	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐衝撃性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐候性 <sup>1)</sup>	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	ヤープ硬度	10.3	10.7	9.9	10.5

【0093】

【表18】

第12表 - 2

		実施例22		実施例23	
化合物(A)		—		—	
化合物(B)		—		EX-421 エポキシ基	
化合物(D)		D-2 アルコキシシラン基		D-3 酸無水基	
固形分重量混合比	(A)	—		—	
	(B)	—		12.1	
	(D)	100		87.9	
貯蔵安定性 (50℃)	初期粘度(ボイズ)	1.0		1.0	
	30日後粘度(ボイズ)	1.3		1.2	
硬化条件		120℃×30分	140℃×30分	120℃×30分	140℃×30分
塗膜性能	耐酸性-1	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐酸性-2	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐酸性-3	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐衝撃性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐候性 <sup>1)</sup>	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	ヤープ硬度	10.6	10.9	10.0	10.2

【0094】注 1) サンシャインウェザーメーター  
(JIS B-7753)を用いて3000時間曝露後、  
塗膜の状態を目視判定した。

【0095】比較例3

下記組成の原料を用いて、クリアー塗料を作成し、実施  
例9～19と同様にして貯蔵安定性試験を行ったところ、  
水酸基とイソシアネート基の架橋反応において、両  
者の官能基ともなんらブロックされていないため、経時  
的に著しく粘度増加し最終的には3日後にゲル化した。

化合物A-7 100.0重量部  
コロネートEH 20.0重量部  
モダフロー 0.1重量部  
キシレン 5.0重量部  
酢酸n-ブチル 1.0重量部

【0096】1コートソリッドカラーへの応用  
実施例24～34

(1) 塗料の製造

50 第13表の組成において、実施例24では化合物A-

1、実施例25では化合物A-2、実施例26及び27では化合物A-3、実施例28ではKR-214、実施例29ではサイメル303、実施例30では化合物B-7、実施例31ではコロネートEH、実施例34ではデナコールEX-421を除いた混合物を、また実施例32及び33では全原料をサンドミルに仕込み、粒度が10 $\mu$ m以下になるまで分散した。その後、実施例32及び33ではそのまま、また実施例24~31及び実施例34では顔料分散時に除いた原料をそれぞれ添加混合\*

\*し、一液型塗料とした。得られた各塗料はシンナー（キシレン/酢酸n-ブチル=8/2重量比）で1ボイズ（ブルックフィールド型粘度計の20℃での測定値）に希釈したのち、50℃で密封貯蔵した。50℃で30日間貯蔵後、再び粘度測定したところ、それぞれ第14表に示すように、ほとんど粘度増加が認められず、優れた貯蔵安定性を示した。

【0097】

【表19】

第13表 - 1

	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29
化合物A-1	26.7	—	—	—	—	—
化合物A-2	—	31.1	—	—	—	—
化合物A-3	—	—	21.9	21.9	—	—
化合物A-4	—	—	—	—	100	—
化合物A-5	—	—	—	—	—	100
化合物A-6	—	—	—	—	—	—
化合物B-1	100	—	—	—	—	—
化合物B-2	—	100	—	—	—	—
化合物B-5	—	—	100	—	—	—
化合物B-6	—	—	—	100	—	—
化合物B-7	—	—	—	—	—	—
化合物D-1	—	—	—	—	—	—
化合物D-2	—	—	—	—	—	—
化合物D-3	—	—	—	—	—	—
KR-214 <sup>1)</sup>	—	—	—	—	49.0	—
サイメル303 <sup>2)</sup>	—	—	—	—	—	21.9
コロネートEH <sup>3)</sup>	—	—	—	—	—	—
EX-421 <sup>4)</sup>	—	—	—	—	—	—
二酸化チタン <sup>5)</sup>	61.4	64.1	56.6	56.6	74.1	63.1
モダフロー <sup>6)</sup>	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
10%PTSA <sup>7)</sup>	2.3	—	—	—	—	—
10%ピリジン <sup>8)</sup>	1.1	—	—	—	—	—
C-1203 <sup>9)</sup>	—	1.2	—	—	—	—
酸触媒A <sup>10)</sup>	—	—	2.1	—	—	—
酸触媒B <sup>11)</sup>	—	—	—	2.1	—	—
酸触媒C <sup>12)</sup>	—	—	—	—	5.6	4.7
酸触媒D <sup>13)</sup>	—	—	—	—	—	—
キシレン	10	10	10	10	10	10
酢酸n-ブチル	2	2	2	2	2	2

【0098】

【表20】

第13表-2

		実施例30	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34
配合割合 (重量部)	化合物A-1	—	—	—	—	—
	化合物A-2	—	—	—	—	—
	化合物A-3	—	—	—	—	—
	化合物A-4	—	—	—	—	—
	化合物A-5	100	—	—	—	—
	化合物A-6	—	100	—	—	—
	化合物B-1	—	—	—	—	—
	化合物B-2	—	—	—	—	—
	化合物B-5	—	—	—	—	—
	化合物B-6	—	—	—	—	—
	化合物B-7	10.9	—	—	—	—
	化合物D-1	—	—	100	—	—
	化合物D-2	—	—	—	100	—
	化合物D-3	—	—	—	—	100
	KR-214 <sup>1)</sup>	—	—	—	—	—
	サイメル303 <sup>2)</sup>	—	—	—	—	—
	コロネートEH <sup>3)</sup>	—	20.0	—	—	—
	EX-421 <sup>4)</sup>	—	—	—	—	7.8
	二酸化チタン <sup>5)</sup>	54.6	64.2	43.5	43.0	51.4
	モダフロー <sup>6)</sup>	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	10%PTSA <sup>7)</sup>	—	—	—	1.8	—
	10%ピリジン <sup>8)</sup>	—	—	—	0.7	—
	C-1203 <sup>9)</sup>	—	—	—	—	1.0
	酸触媒A <sup>10)</sup>	2.0	—	—	—	—
	酸触媒B <sup>11)</sup>	—	—	—	—	—
	酸触媒C <sup>12)</sup>	—	—	—	—	—
	酸触媒D <sup>13)</sup>	—	4.0	2.7	—	—
	キシレン	10	10	10	10	10
	酢酸n-ブチル	2	2	2	2	2

## 【0099】注

1)～8) 前出第8表と同じ

9) C-1203: Vesturit Catalyst 1203の略称、イムベックスケミカルス(株)製非イオン性熱潜在性酸触媒、不揮発分50wt%

10) 酸触媒A: 製造例17のp-トルエンスルホン酸(1-メチルエチル)のキシレン溶液

11) 酸触媒B: 製造例18のp-トルエンスルホン酸(1-メチルヘプチル)のキシレン溶液

12) 酸触媒C: 製造例19のドデシルベンゼンスルホン酸(1-メチルエチル)のキシレン溶液

13) 酸触媒D: リン酸ジ2-エチルヘキシル〔和光純薬(株)製〕の10wt%メチルエチルケトン溶液

## 【0100】(2) 試験片の作成

リン酸亜鉛処理軟鋼板にカチオン電着塗料アクアNo.

4200〔商品名、日本油脂(株)製〕を乾燥膜厚20μmとなるよう電着塗装して175℃で25分間焼き付け、さらに中塗塗料エピコNo.1500CPシーラー

〔商品名、日本油脂(株)製〕を乾燥膜厚40μmとなるようにエアスプレー塗装し、140℃で30分間焼き付けることにより試験板を作成した。次いで、前記(1)の生塗料をそれぞれシンナー(キシレン/酢酸n-ブチル=8/2重量比)で塗装粘度(フォードカップNo.4、20℃で25秒)に希釈後、前記の方法で作成した試験板にエアスプレーにて塗装し、第14表記載の条件で焼き付けて試験片を作成した。塗膜性能を第14表に示すが、いずれの場合も均一でツヤのある塗膜が得られ、優れた耐酸性、耐衝撃性、耐候性、硬度を示した。

## 【0101】

【表21】

第14表-1

		実施例24		実施例25		実施例26	
化合物(A)		A-1		A-2		A-3	
化合物(B)		B-1 酸無水基		B-2 アルコキシシラン基		B-5 エポキシ基	
化合物(D)		—		—		—	
熱潜在性酸触媒(C)		PTSA <sup>1)</sup> のピリジン塩		Vesturit Catalyst 1203		PTSA <sup>1)</sup> の 1-メチルエチルエステル	
固形分重量混合比	(A)	34.8		37.6		29.4	
	(B)	65.2		62.3		70.6	
	(D)	—		—		—	
(C)成分含有量(重量%) (C)/{(A)+(B)+(D)}×100		0.44		0.76		0.37	
貯蔵安定性 (50℃)	初期粘度(ボイズ)	1.0		1.0		1.0	
	30日後粘度(ボイズ)	1.2		1.3		1.3	
硬化条件		120℃×30分	140℃×30分	120℃×30分	140℃×30分	120℃×30分	140℃×30分
塗膜性能	耐酸性-1	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐酸性-2	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐酸性-3	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐衝撃性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐候性 <sup>2)</sup>	85%	86%	93%	93%	85%	86%
	ヌーブ硬度	11.3	11.6	10.2	10.4	11.5	11.5

【0102】

【表22】

第14表-2

		実施例27		実施例28		実施例29	
化合物(A)		A-3		A-4		A-5	
化合物(B)		B-6 アクリロイルオキシ基		KR-214 シラノール基		サイメル303 アルキル化アミノメチロール基	
化合物(D)		—		—		—	
熱潜在性酸触媒(C)		PTSA <sup>1)</sup> の 1-メチルヘプチルエステル		DDBSA <sup>2)</sup> の 1-メチルエチルエステル		DDBSA <sup>2)</sup> の 1-メチルエチルエステル	
固形分重量混合比	(A)	29.4		63.0		72.8	
	(B)	70.6		37.0		27.2	
	(D)	—		—		—	
(C)成分含有量(重量%) (C)/{(A)+(B)+(D)}×100		0.50		0.67		0.67	
貯蔵安定性 (50℃)	初期粘度(ボイズ)	1.0		1.0		1.0	
	30日後粘度(ボイズ)	1.2		1.3		1.3	
硬化条件		120℃×30分	140℃×30分	120℃×30分	140℃×30分	120℃×30分	140℃×30分
塗膜性能	耐酸性-1	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐酸性-2	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐酸性-3	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐衝撃性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐候性 <sup>3)</sup>	86%	87%	94%	94%	87%	88%
	ヌーブ硬度	10.8	10.9	10.2	10.4	10.8	10.9

【0103】

【表23】

第14表-3

		実施例30	実施例31	実施例32
化合物(A)		A-5	A-6	—
化合物(B)		B-7 アセタール基	コロネートEH イソシアネート基	—
化合物(D)		—	—	D-1 イソシアネート基
熱潜在性酸触媒(C)		PTSA <sup>1)</sup> の 1-メチルエチルエステル	リン酸ジ2-エチルヘキシル	リン酸ジ2-エチルヘキシル
固形分重量混合比	(A)	84.0	75.0	—
	(B)	16.0	25.0	—
	(D)	—	—	100
(C)成分含有量(重量%) (C)/{(A)+(B)+(D)}×100		0.37	0.50	0.50
貯蔵安定性 (50℃)	初期粘度(ボイズ)	1.0	1.0	1.0
	30日後粘度(ボイズ)	1.2	1.2	1.3
硬化条件		120℃×30分	140℃×30分	120℃×30分
塗膜性能	耐酸性-1	異常なし	異常なし	異常なし
	耐酸性-2	異常なし	異常なし	異常なし
	耐酸性-3	異常なし	異常なし	異常なし
	耐衝撃性	異常なし	異常なし	異常なし
	耐候性 <sup>3)</sup>	86%	87%	87%
	ヌーブ硬度	10.1	10.4	10.9

【0104】

【表24】

第14表-4

		実施例33	実施例34
化合物(A)		—	—
化合物(B)		—	EX-421 エポキシ基
化合物(D)		D-2 アルコキシシラン基	D-3 酸無水基
熱潜在性酸触媒(C)		PTSA <sup>1)</sup> のピリジン塩	Vesturit Catalyst 1203
固形分重量混合比	(A)	—	—
	(B)	—	12.1
	(D)	100	87.9
(C)成分含有量(重量%) (C)/{(A)+(B)+(D)}×100		0.44	0.76
貯蔵安定性 (50℃)	初期粘度(ボイズ)	1.0	1.0
	30日後粘度(ボイズ)	1.1	1.2
硬化条件		120℃×30分	140℃×30分
塗膜性能	耐酸性-1	異常なし	異常なし
	耐酸性-2	異常なし	異常なし
	耐酸性-3	異常なし	異常なし
	耐衝撃性	異常なし	異常なし
	耐候性 <sup>3)</sup>	92%	86%
	ヌーブ硬度	11.1	10.2

【0105】注

1) PTSA: p-トルエンスルホン酸

2) DDBSA: ドデシルベンゼンスルホン酸

3) 曝露時間1000時間(第9表脚注1)と同じ)

【0106】比較例4~6

第15表の組成において、比較例4ではペンタエリスリ  
トールテトラキス(チオグリコレート)、比較例5及び  
6ではコロネートEHを除いて実施例24~34と同様  
にして顔料分散後、塗料化した。

50 【0107】

【表25】

第 15 表

		比較例4	比較例5	比較例6
配合割合 (重量部)	化合物B-5	100	—	—
	化合物A-6	—	—	100
	化合物A-7	—	100	—
	ペンタエリスリトールテトラキス (チオグリコレート)	11.9	—	—
	コロネートEH	—	20.0	20.0
	二酸化チタンJR-602	48.7	56.0	64.2
	モダフロー	0.2	0.2	0.2
	キシレン	10	10	10
	酢酸n-ブチル	2	2	2
	酸触媒D <sup>1)</sup>	3.0	3.5	—

【0108】注 1) 第13表脚注と同じ  
得られた塗料を実施例24～34と同様にして貯蔵安定性試験を行ったところ、比較例4ではチオール基とエポキシ基の架橋反応において、両官能基ともなんらブロックされていないため、また比較例5では水酸基とイソシアネート基の架橋反応において両官能基ともなんらブロックされていないため、いずれの場合も経時的に著しく粘度増加し、最終的には前者は5日、後者は3日でゲル\*

第16表

		比較例4		比較例5		比較例6	
化合物(A)		ペンタエリスリトールテトラキス (チオグリコレート)		A-7		A-6	
化合物(B)		B-5 エポキシ基		コロネートEH イソシアネート基		コロネートEH イソシアネート基	
熱潜在性酸触媒(C)		リン酸ジ2-エチルヘキシル		リン酸ジ2-エチルヘキシル		—	
固形分重量混合比	(A)	19.2		71.4		75.0	
	(B)	80.8		28.6		25.0	
(C)成分含有量(重量%) (C)/[(A)+(B)]×100		0.48		0.50		—	
貯蔵安定性 (50℃)	初期粘度(ポイズ)	1.0		1.0		1.0	
	30日経過後(ポイズ)	5日でゲル化		3日でゲル化		1.1	
硬化条件		120℃×30分	140℃×30分	120℃×30分	140℃×30分	120℃×30分	140℃×30分
塗膜性能	耐酸性-1	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	若干のシミアト	異常なし
	耐酸性-2	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	顕著なシミアト	異常なし
	耐酸性-3	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	若干のクモリ	異常なし
	耐衝撃性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	亀裂発生	異常なし
	耐候性 <sup>1)</sup>	84%	85%	85%	87%	78%	85%
	ヌーブ硬度	11.6	11.7	10.7	10.9	7.8	10.5

【0110】注 1) 曝露時間1000時間(第9表脚注1)と同じ)

【0111】2コート1ベークメタリックカラーへの応用

実施例35～41

(1) クリヤー塗料の製造

第17表の組成の原料を混合し、一液型クリヤー塗料とした。得られた各塗料は、実施例24～34と同様にし

\*化した。また、得られた塗料を用いて、実施例24～34と同様にして試験片を作成したところ、第16表に示すように比較例6では、熱潜在性酸触媒を用いていないため、実施例23と比較し120℃硬化時の塗膜性能に劣った。

【0109】

【表26】

て貯蔵安定性試験を行ったところ、第18表に示すように、いずれの場合もほとんど粘度増加が認められず、優れた貯蔵安定性を示した。

【0112】(2) 試験片の作成

得られた各生塗料は、実施例24～34と同様にして希釈した。次いで、実施例24～34と同様の方法で作成した試験板に、ベルコートNo.6000シルバーメタリックベースコート塗料[商品名、日本油脂(株)製]を

エアスプレーにてインターバル1分30秒、2ステージで乾燥膜厚15 $\mu$ mになるように塗装し、20℃で3分間セット後、前記の各希釈クリアー塗料をエアスプレー塗装し、第18表記載の条件で焼き付けて試験片を作成した。塗膜性能を第18表に示すが、いずれの場合も\*

\*一でツヤのある塗膜が得られ、優れた耐酸性、耐衝撃性、耐候性、硬度を示した。

【0113】

【表27】

第 17 表

	実施例35	実施例36	実施例37	実施例38	実施例39	実施例40	実施例41
化合物A-1	26.7	-	-	-	-	-	-
化合物A-6	-	100.0	-	-	100.0	100.0	100.0
化合物B-1	100.0	-	-	-	-	-	-
化合物D-2	-	-	100.0	-	-	-	-
化合物D-3	-	-	-	100.0	-	-	-
コロネートEH	-	20.0	-	-	20.0	20.0	20.0
デナコールEX-421	-	-	-	7.8	-	-	-
モダフロ-	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2
10%PTSA	2.3	-	-	-	-	-	-
10%ピリジン	1.1	-	-	-	-	-	-
キシレン	5	4	3	4	4	4	4
酢酸n-ブチル	1	1	1	1	1	1	1
酸触媒B <sup>1)</sup>	-	-	1.5	-	-	-	-
酸触媒C <sup>2)</sup>	-	-	-	3.9	-	-	-
酸触媒D <sup>3)</sup>	-	4.0	-	-	-	-	-
酸触媒E <sup>4)</sup>	-	-	-	-	4.0	-	-
酸触媒F <sup>5)</sup>	-	-	-	-	-	3.2	-
酸触媒G <sup>6)</sup>	-	-	-	-	-	-	8.0

【0114】注

1) ~ 3) 第13表脚注と同じ。

4) 酸触媒E：塩化亜鉛のトリエチルアミン塩をジメチルスルホキシドにて10重量%に希釈した溶液

5) 酸触媒F：3-メチル-2-ブチルテトラメチレンスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートの50重

量%ジクロロエタン溶液

6) 酸触媒G：4-メトキシベンジルピリジニウムヘキサフルオロアンチモネートの20重量%アセトン溶液

【0115】

【表28】

第18表-1

		実施例35		実施例36		実施例37	
化合物(A)		A-1		A-6		—	
化合物(B)		B-1 酸無水基		コロネートEH イソシアネート基		—	
化合物(D)		—		—		D-2 アルコキシシラン基	
熱潜在性酸触媒(C)		PTSA <sup>1)</sup> のピリジン塩		リン酸ジ2-エチルヘキシル		PTSA <sup>1)</sup> の 1-メチルヘプチルエステル	
固形分重量混合比	(A)	34.8		75.0		—	
	(B)	65.2		25.0		—	
	(D)	—		—		100	
(C)成分含有量(重量%) (C)/{(A)+(B)+(D)}×100		0.44		0.50		0.50	
貯蔵安定性 (50℃)	初期粘度(ボイズ)	1.0		1.0		1.0	
	30日後粘度(ボイズ)	1.2		1.3		1.3	
硬化条件		120℃×30分	140℃×30分	120℃×30分	140℃×30分	120℃×30分	140℃×30分
塗膜性能	耐酸性-1	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐酸性-2	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐酸性-3	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐衝撃性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐候性 <sup>3)</sup>	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	ヌーブ硬度	10.7	10.8	11.0	11.3	11.2	11.5

【0116】

【表29】

第18表-2

		実施例38	実施例39		
化合物(A)		—	A-6		
化合物(B)		EX-421 エポキシ基	コロネートEH イソシアネート基		
化合物(D)		D-3 酸無水基	—		
熱潜在性酸触媒(C)		DDESA <sup>2)</sup> の 1-メチルエチルエステル	塩化亜鉛のトリエチルアミン塩		
固形分重量混合比	(A)	—	75.0		
	(B)	12.1	25.0		
	(D)	87.9	—		
(C)成分含有量(重量%) (C)/{(A)+(B)+(D)}×100		0.67	0.50		
貯蔵安定性 (50℃)	初期粘度 (ボイズ)	1.0	1.0		
	30日後粘度(ボイズ)	1.2	1.2		
硬化条件		120℃×30分	140℃×30分	120℃×30分	140℃×30分
塗膜性能	耐酸性-1	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐酸性-2	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐酸性-3	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐衝撃性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐候性 <sup>3)</sup>	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	ヌーブ硬度	10.4	10.7	11.0	11.2

【0117】

【表30】

第18表-3

		実施例40	実施例41
化合物(A)		A-6	A-6
化合物(B)		コロネートEH イソシアネート基	コロネートEH イソシアネート基
化合物(D)		—	—
熱潜在性酸触媒(C)		3-メチル-2-ブチニル テトラメチレンスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート	4-メトキシベンジル ピリジニウムヘキサ フルオロアンチモネート
固形分重量混合比	(A)	75.0	75.0
	(B)	25.0	25.0
	(D)	—	—
(C)成分含有量(重量%) (C)/[(A)+(B)+(D)]×100		2.00	2.00
貯蔵安定性 (50℃)	初期粘度(ボイズ)	1.0	1.0
	30日後粘度(ボイズ)	1.2	1.3
硬化条件		120℃×30分	140℃×30分
塗膜性能	耐酸性-1	異常なし	異常なし
	耐酸性-2	異常なし	異常なし
	耐酸性-3	異常なし	異常なし
	耐衝撃性	異常なし	異常なし
	耐候性 <sup>3)</sup>	異常なし	異常なし
	ヌーブ硬度	11.2	11.4

## 【0118】注

1) PTSA: p-トルエンスルホン酸

2) DDBSA: ドデシルベンゼンスルホン酸

3) 曝露時間3000時間(第12表脚注1)と同じ)

## 【0119】比較例7、8

第19表の組成の原料を用いて、クリアー塗料を作成し、実施例24~34と同様にして貯蔵安定性試験を行ったところ、比較例7では水酸基とイソシアネート基の架橋反応において、両者の官能基ともなんらブロックされていないため、経時的に著しく粘度増加し最終的には3日後にゲル化した。また、得られた塗料を用いて、実施例35~41と同様にして試験片を作成したところ、第20表に示すように、比較例8では熱潜在性酸触媒を用いていないため、実施例36と比較し120℃硬化時の塗膜性能に劣った。

## 【0120】

【表31】

第19表

		比較例7	比較例8
配合割合 (重量部)	化合物A-6	—	100.0
	化合物A-7	100.0	—
	コロネートEH	20.0	20.0
	モダフロー	0.1	0.1
	キシレン	5.0	5.0
	酢酸n-ブチル	1.0	1.0
	酸触媒D	3.5	—

## 【0121】

【表32】

第20表

		比較例7		比較例8	
化合物(A)		A-7		A-6	
化合物(B)		コロネートEH イソシアネート基		コロネートEH イソシアネート基	
熱潜在性酸触媒(C)		リン酸ジ2-エチルヘキシル		—	
固形分重量混合比	(A)	75.0		75.0	
	(B)	25.0		25.0	
(C)成分含有量(重量%) (C)/{(A)+(B)}×100		0.50		—	
貯蔵安定性 (50℃)	初期粘度(ボイズ)	1.0		1.0	
	30日後粘度(ボイズ)	3日後にゲル化		1.1	
硬化条件		120℃×30分	140℃×30分	120℃×30分	140℃×30分
塗膜性能	耐酸性-1	異常なし	異常なし	若干のシミアト	異常なし
	耐酸性-2	異常なし	異常なし	顕著なシミアト	異常なし
	耐酸性-3	異常なし	異常なし	若干のクモリ	異常なし
	耐衝撃性	異常なし	異常なし	亀裂発生	異常なし
	耐候性 <sup>1)</sup>	異常なし	異常なし	2400時間で ワレ発生	異常なし
	ヌーブ硬度	11.3	11.5	8.2	10.8

【0122】注 1) 曝露時間3000時間(第12表 20  
脚注1)と同じ

【0123】2コート1ベークメタリックカラーへの応  
用

実施例42~50

#### (1) クリヤー塗料の製造

第21表の組成の原料を混合し、一液型クリヤー塗料と  
した。得られた各塗料はシンナー(キシレン/酢酸n-  
ブチル=8/2重量比)で1ボイズ(ブルックフィール  
ド型粘度計による20℃での測定値)に希釈したのち、  
50℃で密封貯蔵した。50℃で30日間貯蔵後、再び  
粘度測定したところ、それぞれ第22表に示すように、  
ほとんど粘度増加が認められず、優れた貯蔵安定性を示  
した。

#### 【0124】(2) 試験片の作成

リン酸亜鉛処理軟鋼板にカチオン電着塗料アクアNo.  
4200〔商品名、日本油脂(株)製〕を乾燥膜厚20μ

mとなるよう電着塗装して175℃で25分間焼き付  
け、さらに中塗塗料エピコNo.1500CPシーラー  
〔商品名、日本油脂(株)製〕を乾燥膜厚40μmとなる  
ようにエアスプレー塗装し、140℃で30分間焼き付  
けることにより試験板を作成した。次いで、ベルコート  
No.6000シルバーメタリックベースコート塗料  
〔商品名、日本油脂(株)製〕をエアスプレーにてインテ  
ーバル1分30秒、2ステージで乾燥膜厚15μmになる  
ように塗装し、20℃で3分間セット後、前記(1)  
のクリヤー塗料を塗装粘度(フォードカップNo.4、  
20℃で25秒)に希釈した各塗料をエアスプレー塗装  
し、第22表記載の条件で焼き付けて試験片を作成し  
た。塗膜性能を第22表に示すが、いずれの場合も均一  
でツヤのある塗膜が得られ、優れた耐酸性、耐衝撃性、  
耐候性、硬度を示した。

【0125】

【表33】

第 21 表 - 1

			実施例42	実施例43	実施例44	実施例45	実施例46
ク リ ャ ー 塗料の組成 (重量部)	潜在化ヒドロ キシル又は チオール化合物	[1]	17.2	—	—	—	—
		[2]	—	36.7	—	—	—
		[3]	—	—	27.4	—	—
		[4]	—	—	—	34.1	—
		[5]	—	—	—	—	22.1
		[6]	—	—	—	—	—
		[7]	—	—	—	—	—
		[8]	—	—	—	—	—
	化合物B-1 <sup>a)</sup>		100.0	—	—	—	—
	化合物B-2 <sup>a)</sup>		—	100.0	—	—	—
	化合物B-3 <sup>a)</sup>		—	—	200.0	—	—
	化合物B-4 <sup>a)</sup>		—	—	—	100.0	100.0
	化合物B-5 <sup>a)</sup>		—	—	—	—	—
	コロネートEH <sup>b)</sup>		—	—	—	—	—
	サイメル303 <sup>c)</sup>		—	—	—	—	—
	酸触媒-B <sup>d)</sup>		4.0	4.0	6.0	4.0	4.0
	酸触媒-E <sup>e)</sup>		—	—	—	—	—
	モダフロー		0.2	0.2	0.3	0.2	0.2
	キシレン		10	10	10	10	10
	番種n-ブチル		2	2	2	2	2

【0126】

【表34】

第 21 表 - 2

			実施例47	実施例48	実施例49	実施例50
ク リ ヤ ー 塗料の組成 (重量部)	潜在化ヒドロ キシル又は チオール化合物 <sup>1)</sup>	[1]			—	—
		[2]	—	—	—	—
		[3]	—	—	—	—
		[4]	—	—	—	—
		[5]	—	—	—	—
		[6]	22.9	—	—	—
		[7]	—	100.0	—	100.0
		[8]	—	—	100.0	—
	化合物B-1 <sup>2)</sup>		—	—	—	—
	化合物B-2 <sup>3)</sup>		—	—	—	—
	化合物B-3 <sup>3)</sup>		—	—	—	—
	化合物B-4 <sup>3)</sup>		—	—	—	—
	化合物B-5 <sup>2)</sup>		100.0	—	—	—
	コロネートEH <sup>3)</sup>		—	20.0	—	20.0
	サイメル303 <sup>4)</sup>		—	—	21.9	—
	酸触媒-B <sup>5)</sup>		4.0	4.0	4.0	—
	酸触媒-E <sup>6)</sup>		—	—	—	3.9
	モダフロー		0.2	0.2	0.2	0.2
	キシレン		10	10	10	10
	酢酸n-ブチル		2	2	2	2

## 【0127】注

- 1) 第5表、第6表の[1]～[8]と同じ  
 2) 第3表B-1～B-5と同じ  
 3) 第8表脚注3)と同じ  
 4) 第8表脚注2)と同じ

5) 第13表脚注11)と同じ

30 6) 第17表脚注4)と同じ

【0128】

【表35】

第22表-1

		実施例42		実施例43		実施例44	
潜在化ヒドロキシル又は 潜在化チオール化合物		[1]		[2]		[3]	
化合物(B) (官能基)		B-1 酸無水基		B-2 アルコキシシラン基		B-3 アルキル化アミノメチロール基	
混合比 (モル比)		1/1		1/1		1/1	
熱潜在性酸触媒(C)		PTSA <sup>1)</sup> の 1-メチルヘブチルエステル		PTSA <sup>1)</sup> の 1-メチルヘブチルエステル		PTSA <sup>1)</sup> の 1-メチルヘブチルエステル	
貯蔵安定性 (50℃)	初期粘度(ポイズ)	1.0		1.0		1.0	
	30日後粘度(ポイズ)	1.3		1.4		1.1	
硬化条件		120℃×30分	140℃×30分	120℃×30分	140℃×30分	120℃×30分	140℃×30分
塗膜性能	耐酸性-1	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐酸性-2	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐酸性-3	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐衝撃性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐候性 <sup>2)</sup>	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	ヌーブ硬度	10.0	10.4	10.2	10.5	10.1	10.7

【0129】

【表36】

第22表-2

		実施例45		実施例46		実施例47	
潜在化ヒドロキシル又は 潜在化チオール化合物		[4]		[5]		[6]	
化合物(B) (官能基)		B-4 イソシアネート基		B-4 イソシアネート基		B-5 エポキシ基	
混合比 (モル比)		1/1		1/1		1/1	
熱潜在性酸触媒(C)		PTSA <sup>1)</sup> の 1-メチルヘブチルエステル		PTSA <sup>1)</sup> の 1-メチルヘブチルエステル		PTSA <sup>1)</sup> の 1-メチルヘブチルエステル	
貯蔵安定性 (50℃)	初期粘度(ポイズ)	1.0		1.0		1.0	
	30日後粘度(ポイズ)	1.2		1.3		1.2	
硬化条件		120℃×30分	140℃×30分	120℃×30分	140℃×30分	120℃×30分	140℃×30分
塗膜性能	耐酸性-1	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐酸性-2	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐酸性-3	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐衝撃性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐候性 <sup>2)</sup>	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	ヌーブ硬度	11.0	11.4	11.1	11.3	10.8	11.0

【0130】

【表37】

第22表-3

		実施例48		実施例49		実施例50	
潜在化ヒドロキシル又は 潜在化チオール化合物		[7]		[8]		[7]	
化合物(B) (官能基)		コロネートEH イソシアネート基		サイメル303 アルキル化アミノメチロール基		コロネートEH イソシアネート基	
混合比 (モル比)		1/1		0.33/1		1/1	
熱潜在性酸触媒(C)		PTSA <sup>1)</sup> の 1-メチルヘプチルエステル		PTSA <sup>1)</sup> の 1-メチルヘプチルエステル		塩化亜鉛の トリエチルアミン塩	
貯蔵安定性 (50℃)	初期粘度(ボイズ)	1.0		1.0		1.0	
	30日後粘度(ボイズ)	1.3		1.1		1.2	
硬化条件		120℃×30分	140℃×30分	120℃×30分	140℃×30分	120℃×30分	140℃×30分
塗膜性能	耐酸性-1	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐酸性-2	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐酸性-3	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐衝撃性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐候性 <sup>2)</sup>	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	ヌーブ硬度	11.1	11.4	10.8	11.2	11.0	11.3

## 【0131】注

1) PTSA: p-トルエンスルホン酸

2) 曝露時間3000時間(第12表脚注1)と同じ)

【0132】比較例9、10第23表の組成の原料を用いてクリアー塗料を作成し、実施例42~50と同様にして貯蔵安定性試験を行ったところ、比較例9は実施例\*

\*45に比べ潜在化ヒドロキシル化合物を用いていないため、また比較例10は実施例47に比べ潜在化チオール化合物を用いていないため、前者は3日、後者は5日後にゲル化した。

【0133】

【表38】

第23表

		比較例9	比較例10
クリアー塗料 の組成 (重量部)	製造例20のポリオール化合物A	24.5	—
	ペンタエリスリトールテトラキス (チオグリコレート)	—	11.9
	化合物B-4 <sup>1)</sup>	100.0	—
	化合物B-5 <sup>2)</sup>	—	100.0
	酸触媒B <sup>3)</sup>	4.0	4.0
	モダフロー	0.2	0.2
	キシレン	10.0	10.0
	酢酸n-ブチル	2.0	2.0

## 【0134】注

1) 第3表B-4と同じ

2) 第3表B-5と同じ

3) 第13表脚注11)と同じ

【0135】2コート1ベークメタリックカラーへの応用

実施例51~53

(1) クリアー塗料の製造

第24表の組成の原料を混合し、一液型クリアー塗料とした。得られた各塗料はシンナー(キシレン/酢酸n-ブチル=8/2重量比)で1ボイズ(ブルックフィールド型粘度計による20℃での測定値)に希釈したのち、50℃で密封貯蔵した。50℃で30日間貯蔵後、再び粘度測定したところ、それぞれ第25表に示すように、ほとんど粘度増加が認められず、優れた貯蔵安定性を示した。

## 【0136】(2) 試験片の作成

実施例9～19(2)と同様にして作成した中塗塗装を施した試験板に、ベルコートNo.6000シルバーメタリックベースコート塗料〔商品名、日本油脂(株)製〕をエアスプレーにてインターバル1分30秒、2ステージで乾燥膜厚15 $\mu$ mとなるように塗装し、20℃で3分間セット後、前記(1)のクリアー塗料を塗装粘度\*

第24表

		実施例51	実施例52	実施例53
クリアー塗料 の組成 (重量部)	潜在化ヒドロキシル化合物[7] <sup>1)</sup>	100.0	100.0	100.0
	サイメル303 <sup>2)</sup>	3.6	3.6	3.6
	コロネートEH <sup>3)</sup>	10.0	—	—
	化合物B-2 <sup>4)</sup>	—	50.0	—
	化合物B-5 <sup>5)</sup>	—	—	50.0
	酸触媒B <sup>6)</sup>	3.6	4.4	—
	酸触媒E <sup>7)</sup>	—	—	4.4
	モダフロー	0.2	0.3	0.3
	キシレン	10	11	11
	酢酸n-ブチル	2	3	3

## 【0138】注

- 1) 第6表の[7]と同じ
- 2) 第8表脚注2)と同じ
- 3) 第8表脚注3)と同じ
- 4) 第3表のB-2と同じ

第25表

※5) 第3表のB-5と同じ

6) 第13表脚注11)と同じ

7) 第17表脚注4)と同じ

【0139】

※【表40】

		実施例51		実施例52		実施例53	
潜在化ヒドロキシル化合物		[7]		[7]		[7]	
化合物(B) (官能基)	サイメル303	アルキル化アミノメチロール基		アルキル化アミノメチロール基		アルキル化アミノメチロール基	
	コロネートEH	B-2		B-2		B-5	
	イソシアネート基	アルコキシシラン基		アルコキシシラン基		エポキシ基	
熱潜在性酸触媒(C)		PTSA <sup>1)</sup> の1-メチルヘプチルエステル		PTSA <sup>1)</sup> の1-メチルヘプチルエステル		PTSA <sup>1)</sup> の1-メチルヘプチルエステル	
貯蔵安定性 (50℃)	初期粘度(ポイズ)	1.0		1.0		1.0	
	30日後粘度(ポイズ)	1.3		1.2		1.1	
硬化条件		120℃×30分	140℃×30分	120℃×30分	140℃×30分	120℃×30分	140℃×30分
塗膜性能	耐酸性-1	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐酸性-2	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐酸性-3	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐衝撃性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐候性 <sup>2)</sup>	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	スラブ硬度	11.8	12.0	11.6	11.9	11.4	11.7

## 【0140】注

- 1) PTSA: p-トルエンスルホン酸
- 2) 曝露時間3000時間(第12表脚注1)と同じ)

## 【0141】

\* (フォードカップNo.4、20℃で25秒)に希釈した各塗料をエアスプレー塗装し、第25表記載の条件で焼き付けて試験片を作成した。塗膜性能を第25表に示すが、いずれの場合も均一でツヤのある塗膜が得られ、優れた耐酸性、耐衝撃性、耐候性、硬度を示した。

【0137】

【表39】

【発明の効果】本発明の熱硬化性組成物は、化学性能、物理性能及び耐候性に優れた硬化物を与えるとともに、貯蔵安定性にも優れており、例えば塗料、インク、接着剤、成形品などに好適に用いられる。また、本発明の潜

在化ヒドロキシル化合物又は潜在化チオール化合物は、比較的低い焼付温度で前記の優れた性能を有する硬化物を与える一液型として利用可能な熱硬化性組成物を提供

するのに好適に用いられるとともに、本発明方法により効率的に製造することができる。

---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/68	N K L	8416-4 J		
63/00	N L K	7211-4 J		
C 0 8 L 67/06	M S G	8933-4 J		
C 0 9 D 167/06	P L A	8933-4 J		
187/00	P M X	7167-4 J		
C 0 9 J 167/06	J F S A	8933-4 J		
187/00	J G J	7167-4 J		